Zur

Kenntnis stereoisomerer Aethylenderivate

und deren Umlagerungen.

(Stereoisomere Anisyltolylacrylsäuren und -methacrylsäuren).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Curt Finger

aus Neudamm.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1910.

Referent: Herr Professor Dr. R. Stoermer.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

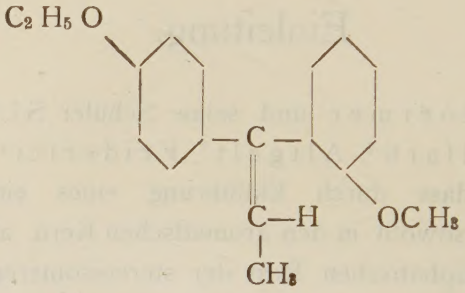
https://archive.org/details/IA41551526_0120

Einleitung.

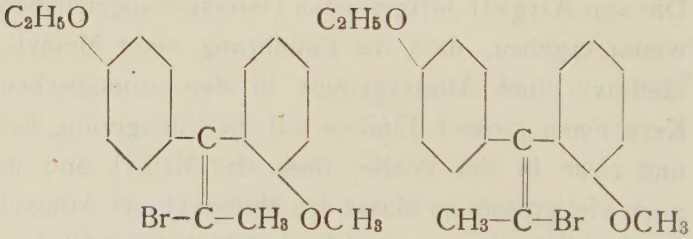
R. Stoermer und seine Schüler Simon[1], Himmelfarb[2], Altgelt[3], Friderici[4] haben gezeigt, dass durch Einführung eines einfachen Radikals, sowohl in den aromatischen Kern, als auch in den aliphatischen Rest der stereoisomeren *gem*-Diphenyläthylene bei den Umlagerungen ein ganz verschiedenartiges Verhalten bewirkt wird. So liessen sich die von Simon dargestellten Monobromäthylene der hochschmelzenden α-Verbindung teilweise in die niedrigschmelzende β-Verbindung überführen, während die von Himmelfarb dargestellten Monobrompropylene sich gerade umgekehrt verhielten. Die von Altgelt fortgesetzten Untersuchungen haben weiter ergeben, dass die Einführung einer Methyl-, Methoxy- und Äthoxygruppe in den aromatischen Kern einen grossen Einfluss auf die Umlagerung hat und zwar in der Weise, dass das Methyl und in noch viel grösserem Masse das Methoxyl und Äthoxyl die Stabilität der α- oder die Labilität der β-Verbindung erhöhen und dass ferner durch gleichzeitige Einführung eines Methyls in den aliphatischen Rest

1) Simon, Inauguraldissertation, Rostock 1905.
2) Himmelfarb, Inauguraldissertation, Rostock 1908.
3) Altgelt, Inauguraldissertation, Rostock 1908.
4) Friderici, Inauguraldissertation, Rostock 1908.

die β-Verbindungen bedeutend beständiger werden. So konnte Altgelt aus dem o-Anisyl-p-Phenetyl-propylen,

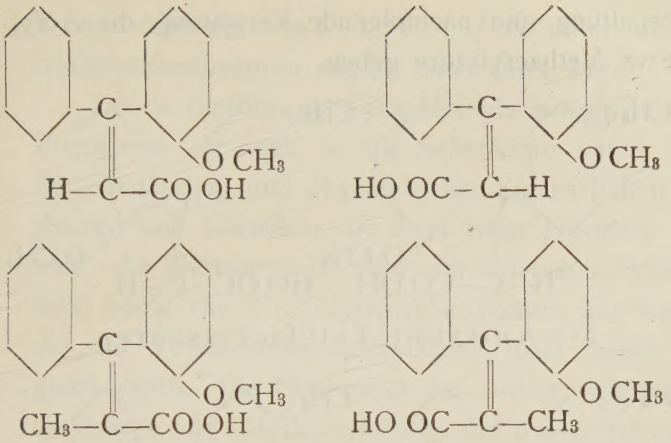


in dem sich ja Äthoxyl im Benzolkern und Methyl im aliphatischen Rest befindet, und das nach dem oben Gesagten das günstigste Verhältnis darstellt, durch Bromieren unter verschiedenen Bedingungen einmal das α-Brompropylen, ein anderes Mal das β-Brompropylen



ausschliesslich allein erhalten.

Zweck vorliegender Arbeit war nun der, festzustellen, ob zunächst durch Einführung einer Methylgruppe in den Phenylrest und dann in den Phenyl- und aliphatischen Rest in den von Friderici beschriebenen Karbonsäuren



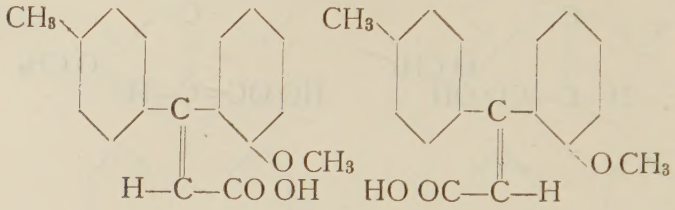
eine ähnliche Erhöhung der Stabilität der α-Verbindung oder Labilität der β-Verbindung stattfindet.

Das als Ausgangsmaterial dienende o-Anisyl-p-Tolylketon stellte ich nach Grignard durch Einwirkung von Magnesium-p-Bromtoluol auf o-Methoxybenzaldehyd und Oxydation des gebildeten o-Anisyl-p-Tolylkarbinols dar. Das benötigte p-Bromtoluol gewann ich aus p-Toluidin nach der „Sandmeyer'schen Reaktion", den o-Methoxybenzaldehyd nach der von Friderici[1] erprobten Methode. Durch Kondensation der o-Anisyl-p-Tolylketons mit Zink und Bromessigester resp. α-Brompropionsäureester nach der von Reformatzky[2] zuerst beschriebenen Methode gelangte ich zu dem β-o-Anisyl-β-p-Tolylhydracrylsäure- bezw. β-o-Anisyl-β-p-Tolyl-Methylhydracrylsäureester, die dann durch Wasser-

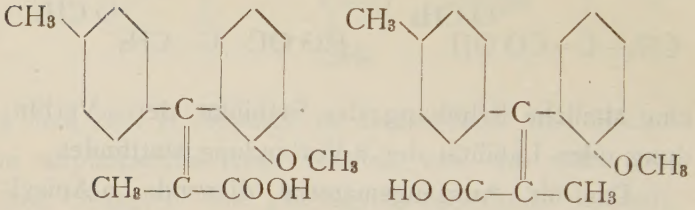
1) Friderici, Inauguraldissertation Rostock 1908.

2) Reformatzky, Annal. 314, 151 (1901); ferner Ber. 35, 2141 (1902).

abspaltung und nachfolgende Verseifung die Acryl- bezw. Methacrylsäure geben.



β-o-Anisyl-β-p-Tolylacrylsäuren



β-o-Anisyl-β-p-Tolyl-α-Methacrylsäuren.

Friderici bewirkte die Wasserabspaltung stets durch Kochen des Karbinolesters mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, gibt aber auch am Schlusse seiner Arbeit an, dass derselbe Zweck durch Einleiten von Salzsäuregas in die durch Eis-Salzmischung gekühlte alkoholische Lösung des Karbinolesters erreicht wird. Die späteren Untersuchungen von Bräutigam[1] und vorliegende Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wasserabspaltung mittelst Salzsäuregas die vorteilhaftere Methode ist, weil hierbei niemals eine Verseifung weder der Methoxygruppe noch des Esters und dadurch bedingte

1) Bräutigam, Inauguraldissertation, Rostock 1910.

Kumarinbildung, wie Friederici sie unter Methyl-o-Anisylzimmtsäuren angibt, beobachtet wurde.

Durch Einführung eines Methyls sowohl in den Phenylrest als auch in die Seitenkette haben sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Säuren und besonders die ihrer Salze geändert. So sind die Natriumsalze der Phenylanisylacrylsäure noch stark, die der Tolylanisylacrylsäure nur wenig, die der Tolylanisylmethacrylsäure nicht mehr hygroskopisch. Die Silbersalze der labilen Tolylanisylacrylsäure und -Methacrylsäure sind ausserordentlich leicht löslich in Benzol geworden, während das entsprechende Silbersalz der Phenylanisylacrylsäure sich nur wenig in Benzol löst. Die Schmelzpunkte der labilen Säuren liegen auch hier stets niedriger als die der stabilen Säuren; die Schmelzpunkte ihrer Salze verhalten sich jedoch abweichend, indem die Salze der labilen Phenylanisylacrylsäure höher liegen als die der Salze der stabilen Säure, sich also umgekehrt verhalten wie die zugehörigen Säuren. Die Salze der labilen Tolylanisylacrylsäure und -Methacrylsäure schmelzen niedriger als die der hochschmelzenden Säure, verhalten sich also den zugehörigen Säuren analog.

Auch die Löslichkeit in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist durch die Einführung der Methylgruppen, wie folgende Tabellen zeigen, stark gestiegen.

Löslichkeit der stabilen Anisylacrylsäuren

in:	Phenyl-	Tolyl-	Tolylmeth-	Phenylmeth-
Alkohol 96%	1,33%	2,78%	3,5 %	nicht bestimmt
Benzol	0,66 „	1,02 „	3,96 „	11,2%
Schwefelkohlenstoff	0,51%	0,86%	1,3 %	nicht bestimmt.

Löslichkeit der labilen Anisylacrylsäuren

in:	Phenyl-	Tolyl-	Tolylmeth-	Phenylmeth-
Alkohol 96 %	3,75 „	5,05 „	10,85 „	„ „
Benzol	3,3 „	4,23 „	12,35 „	20,6 %
Schwefelkohlenstoff	2,4 „	5 „	5,71 „	nicht bestimmt.

Auffallend erhöht wird durch die eingeführten Methylgruppen die Stabilität der α-Verbindung resp. die Labilität der β-Verbindung gegen Licht und Mineralsäuren vermindert.

Während Friderici die labile Phenylanisylacrylsäure im Sonnenlichte bei Gegenwart einer Spur Brom schon nach fünf Minuten quantitativ in die hochschmelzende Säure umlagern konnte, gelingt eine Umlagerung der labilen Tolylanisylacrylsäure unter denselben Bedingungen erst nach einer Stunde, der Tolylanisylmethacrylsäure selbst durch sechsstündige Belichtung nicht mehr. Auf die hochschmelzenden Säuren wirkt das Sonnenlicht nicht umlagernd ein, wohl aber die Strahlen der Uviollampe der Firma „Schott & Genossen". Durch dieses Licht werden zunächst wieder die labilen Säuren in die stabilen übergeführt und zwar die Phenylacrylsäuren unter denselben Bedingungen schneller als die Tolylacrylsäure, und letztere wieder schneller als die homologe Tolylmethacrylsäure. In demselben Masse wie hier die Labilität der β-Verbindung mit der Einführung der Methylgruppen abnimmt, steigt andererseits die Stabilität der α-Verbindung durch Einführung eines Methyls in den Phenylrest nur wenig, durch Einführung eines Methyls in den aliphatischen Rest dagegen ganz bedeutend.

Eine Abweichung von dieser Gesetzmässigkeit bildet die von Bräutigam untersuchte Phenylanisylmethacrylsäure, die nach den obigen Ausführungen hinsichtlich ihrer Stabilität zwischen der Tolylacrylsäure und Tolylmethacrylsäure stehen müsste, in Wirklichkeit aber die letzte Stelle einnimmt, also die stabilste der vier untersuchten Acrylsäuren ist. (Siehe nachfolgende Tabelle.) Mit ihrer Stabilitätserhöhung deckt sich auch ihre erhöhte Löslichkeit und das späterhin noch zu besprechende analoge Verhalten ihrer Derivate.

Von den stabilen Anisylacrylsäuren liefert die

Phenyl-	Tolyl-	Tolylmeth-	Phenylmeth-
50 %	40—45 %	15 %	5 %

niedrigschmelzende Säure.

So konnte Bräutigam, der die Untersuchung der von Friderici beschriebenen Anisyl-Phenylacrylsäuren und Phenylmethacrylsäuren fortgesetzt hat, durch 8 tägiges Belichten an der Uviollampe aus der stabilen Phenylacrylsäure 50 % niedrigschmelzende isolieren, während die stabile Tolylacrylsäure in derselben Zeit 40—45 %, die Tolyl-Methacrylsäure 15 % die Phenylmethacrylsäure dagegen nur 5 % niedrigschmelzende Säure lieferte. Vergleicht man nun die Löslichkeit der einzelnen Säuren mit der Stabilität, so findet man, dass mit Erhöhung der Löslichkeit der einzelnen, homologen Säuren in derselben Weise auch deren Stabilität steigt.

Den stereoisomeren Säuren analog verhalten sich deren Amide und Methylamide gegen Belichtung an

der Uviollampe, und zwar lagern sich die methylierten Amide stets leichter um als die zugehörigen einfachen Amide.

Die Amide und Methylamide der labilen Tolylmethacrylsäure gehen schon nach 100 stündiger Belichtungsdauer in die hochschmelzende Form über; auf die stabilen Amide dagegen übt eine 100 stündige Bestrahlung noch keinen erheblichen Einfluss aus. Erst nach einer Belichtungszeit von 200 Stunden konnte ich aus dem Amid der stabilen Tolylacrylsäure 18 %, aus dem Methylamid 25 % niedrigschmelzendes Amid bezw. Methylamid gewinnen. Das Amid und Methylamid der stabilen Tolylmethacrylsäure liefert in derselben Zeit nur 10 % bezw. 17 % der niedrigschmelzenden Form. Die von Bräutigam beschriebenen Amide und Methylamide der Phenylacrylsäure und Phenylmethacrylsäure nehmen auch hier wieder, wie noch folgende Tabellen zeigen, hinsichtlich ihre Stabilität die niedrigste und höchste Stelle ein. Von den stabilen Anisylacrylsäureamiden liefert die:

Phenyl-	Tolyl-	Tolylmeth-	Phenylmeth-
30 %	18 %	10 %	lagert sich nicht mehr um.

niedrigschmelzendes Amid.

Von den stabilen Anisylacrylsäuremethylamiden liefert die:

Phenyl-	Tolyl-	Tolylmeth-	Phenylmeth-
36 %	25 %	17 %	0 %

niedrigschmelzendes Methylamid.

Auch gegen Mineralsäuren, deren umlagernde Wirkung auf die labilen Säuren Friderici in seiner Arbeit beschreibt, ist die Tolylacrylsäure und Tolylmethacrylsäure beständiger geworden. Die Salze der labilen Phenylacrylsäure gaben beim Ansäuern mit Mineralsäuren und auch mit Essigsäure fast immer die stabile Säure. Nur einigemale konnte Friderici aus den Salzen der labilen Säure die Ausgangssäuren zurückerhalten, doch gelang es ihm nicht, die Bedingungen hierfür festzuhalten. Die labilen Tolylacrylsäuren und Tolylmethacrylsäuren sind gegen eine kurze Einwirkungsdauer von Mineralsäuren beständig geworden. Nie habe ich beim Ansäuren ihrer Salze und sofortigem Absaugen der freien Säure eine Schmelzpunkterhöhung dieser feststellen können. Aus den obigen Ausführungen geht also hervor, dass die Einführung einer Methylgruppe im Benzolkern die Löslichkeit und im gleichen Masse die Stabilität sowohl der α-Säure als auch der β-Säure erhöht, und dass durch die Einführung eines Methyls im aliphatischen Rest stets ganz bedeutende Erhöhung der Löslichkeit und Stabilität beider Formen eintritt, d. h. die Stabilität der α-Verbindung nimmt zu, die Labilität der β-Verbindung wird geringer, diese demnach stabiler. Die im experimentellen Teil näher beschriebenen stereoisomeren Bromide der o-Anisyl-p-Tolyläthylens und Propylens, die ich nach Grignard durch Einwirkung von Magnesiumjodmethyl resp. -Athyl auf o-Anisyl-p-Tolylketon und Weiterbehandlung erhielt, verhalten sich gegen ultraviolettes Licht genau

so wie die von Altgelt beschriebenen Bromide der p-Anisyl-p-Tolyläthylens und -Propylens. Sie sind wie diese so stabil geworden, dass sich nur noch die β-Verbindungen, nicht aber mehr die α-Verbindungen umlagern lassen.

Vergleicht man nun die oben besprochenen Acrylsäuren mit den zugehörigen substituierten Bromäthylenen so findet man hinsichtlich ihrer Stabilität eine grosse Übereinstimmung. Sowohl die α-Verbindung als auch die β-Verbindung der Phenyl-acrylsäure lagert sich in ihr Isomeres um. Ganz analog verhält sich das von Kippe[1] zuerst dargestellte von Simon[2] und später auch von Friderici[3] umgelagerte o-Anisylphenylmonobromäthylen.

Bei den nächstfolgenden Vergleichsobjekten, den Tolylanisylacrylsäuren, Tolylanisylmethacrylsäuren, den Phenylanisylmethacrylsäuren, treten Abweichungen insofern ein, als sich von den Säuren beide Formen, von den zugehörigen gebromten Kohlenwasserstoffen, den Tolylanisyläthylenen, Tolylanisylpropylenen und Phenylanisylpropylenen, sich jedoch nur die β-Verbindungen umlagern lassen. Vorausgesetzt, dass der Ersatz eines Wasserstoffsatoms in der Seitenkette durch Brom nur eine sehr geringe Stabilitätsänderung nach der einen oder anderen Richtung hervorruft, so findet die eben besprochene Abweichung ihre Erklärung darin, dass der Carboxylgruppe, durch

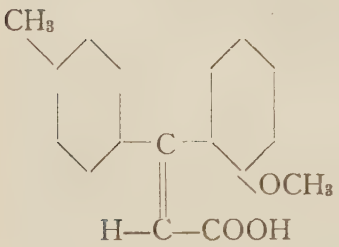
1) Kippe, Inaug. Dissert. Rostock 1909.
2) Simon, Inaug. Dissert. Rostock 1905.
3) Friderici, Inaug. Dissert. Rostock 1908.

die sich die Acrylsäure von dem zugehörigen substituierten Kohlenwasserstoff — von dem Brom abgesehen — einzig und allein unterscheidet eine bestimmmte labilisierende Wirkung zukommt. Die Grösse derselben findet man aus folgender Überlegung. Wäre die labilisierende Wirkung der Carboxylgruppe gleich der stabilisierenden Wirkung der im Phenylrest befindlichen Methylgruppe — würden sich also die beiden entgegengesetzt wirkenden Kräfte gegenseitig aufheben — dann müsste die Stabilität der Tolylanisylacylsäure gleich der Stabilität des Phenylbromäthylens und ebenso bei gleicher Wirkung der in der Seitenkette befindlichen Methylgruppe die Stabilität der Tolylmethacrylsäure gleich der Stabilität des Phenylanisylpropylenbromids sein. Da nun aber nach den angestellten Versuchen sämtliche Acrylsäuren noch labil, die Äthylenbromide und Propylenbromide (ausgenommen der vorher schon verglichene Phenyläthylenbromid) aber schon stabil waren, so ergibt sich, dass die labilisierende Wirkung der Carboxylgruppe bei weitem grösser ist als die stabilisierende Wirkung der im Phenylrest befindlichen Methylgruppe.

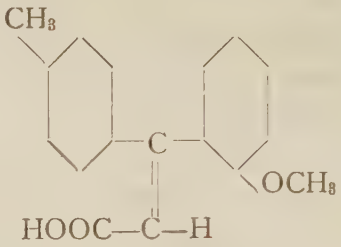
Vergleicht man nun weiter die Stabilität der Amide und Methylamide mit der ihrer Säuren, so findet man, dass die oben bewiesene labilisierende Wirkung der Carboxylgruppe durch Einführung einer Amid- bezw. Methylamidgruppe abnimmt und zwar die des Amids mehr als die des methylierten d. h. die methylierten und noch mehr die einfachen Säureamide sind stabiler als die zugehörigen Säuren.

Den Beweis für die Configuration der im experimentellen Teil beschriebenen stereoisomeren Formen der o-Anisyl-p-Tolylacrylsäure und o-Anisyl-p-Tolylmethacrylsäure erbrachte ich durch ihr Verhalten gegen Säurechloride, die aus diesen Säuren, wie auch Friderici angibt — unter Abspaltung von Methylalkohol Cumarine bilden.

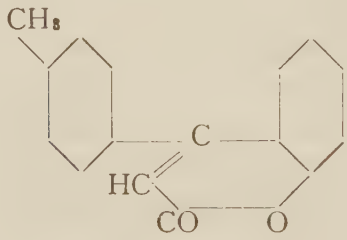
I.



II.



III.



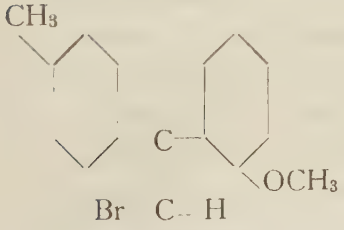
β-Tolylcumarin

Wie aus obigen Formeln ersichtlich ist, kann nur diejenige Form Cumarin bilden, die das Carboxyl dem Anisyl (I) benachbart enthält. In Wirklichkeit aber bildet auch die entgegengesetzte Configuration Cumarin, indem durch die umlagernde Wirkung des Phosphorchlorids zunächst die Configuration, Carboxyl dem Anisyl benachbart, hergestellt wird, und dann

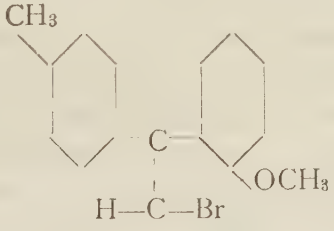
die Cumarinbildung vor sich geht. Da nun die Umlagerung eine gewisse Zeit benötigt, so ist anzunehmen, dass die Configuration I in derselben Zeit und unter denselben Bedingungen schneller Cumarin bildet als die Configuration II. Diese Annahme deckt sich völlig mit den angestellten Versuchen. So gab die stabile o-Anisyl-p-Tolylacrylsäure in derselben Zeit und bei gleichen Mengen 71,5 % die labile nur 55,4 % β-Tolylcumarin, die stabile o-Anisyl-p-Tolylmethacrylsäure 87,25 %, die labile aber nur 34,85 % α-Methyl-β-Tolylcumarin. Den beiden stabilen Acrylsäuren kommt demnach die Configuration I, den beiden labilen die Configuration II zu.

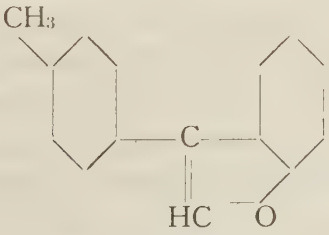
Änlich gestaltet sich der Configurationsbeweis für die ebenfalls im experimentellen Teil beschriebenen Alkylene.

I.



II.





2-Tolylcumaron.

Hier musss die Configuration, Brom dem Anisyl benachbart (II), wie aus obenstehenden Formeln ersichtlich ist, bei einer Verseifung der Methoxygruppe unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung Cumaron bilden, während bei Formel I, die der α-Verbindung entspricht, unter denselben Verbindungen nur die Methoxygruppe verseift wird, wobei die o-Oxyphenyl-p-Tolylmonobromalkylene entstehen, die dann ihrerseits wieder bei einer Methylierung mittelst Dimethylsulfat die o-Anisyl-p-Tolylalkylene der α-Form zurückgeben.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich das noch nicht bekannte o-Oxyphenyl-p-Tolylketon, das ich in guter Ausbeute nach der von Friderici unter o-Oxybenzophenon angegebenen Methode durch Kochen einer Lösung des o-Anisyl-p-Tolylketons in Eisessig mit 48 % Bromwasserstoffsäure gewann. Durch Einwirkung von 2 Mol. Jodmagnesiummethyl bezw. -äthyl auf das o-Oxyphenyl-p-Tolylketon gelangte ich zu dem Methyl- bezw. Äthylcarbinol, das ich, teils um Wasser abzuspalten, teils um die Hydroxylgruppe durch Acetyl zu schützen, mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid kochte. Das so erhaltene Acetoxyphenyl-p-Tolyläthylen bezw. -propylen bromierte ich, spaltete 1 Mol Bromwasserstoff ab, verseifte dann mit 5 %iger kalter Kalilauge die Acetylgruppe und gelangte nun nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung zu den isomeren Oxyphenyltolylbromäthylen resp. -propylen, die beide dickflüssige, stark dunkelbraun gefärbte Öle bildeten. Da aus diesen Ölen auf keine Weise feste Bestand-

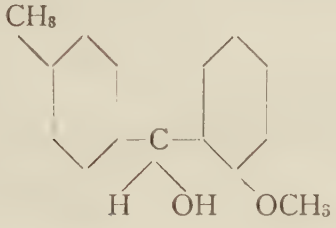
teile zu erhalten waren, charakterisierte ich die isomeren Bromäthylene und Brompropylene durch Darstellung ihrer Urethane, indem ich sie mit molekularen Mengen Phenylisocyanat im zugeschmolzenen Rohre 4 Stunden lang im Wasserbade kochte. Das feste Einwirkungsprodukt unterwarf ich der fractionierten Kristallisation aus Alkohol. Ich erhielt schliesslich die farblosen Urethane des o-Oxyphenyl-p-tolyl-α-monobromäthylens Schmp. 144°, des o-Oxyphenyl-p-tolyl-β-monobromäthylens Schmp. 132°, des o-Oxyphenyl-p-tolyl-α-monobrompropylens Schmp. 158° und des o-Oxyphenyl-p-tolyl-β-monobrompropylens Schmp. 145°.

Die hochschmelzenden Urethane der Oxyphenyltolylbromalkylene gaben beim Kochen mit wässeriger Kalilauge unter Abspaltung von K_2CO_3 und $C_6H_5.NH_2$ die entsprechenden hochschmelzenden Oxyphenyltolylbrom-alkylene, die dann ihrerseits wieder bei der Methylierung mittelst Dimethylsulfat in die im experimentellen Teil beschriebenen Anisyltolylbromalkylene der hochschmelzenden Form übergingen. Die niedrigschmelzenden Urethane der Oxyphenyltolylbromalkylene mit wässeriger Kalilauge gekocht bildeten unter Abspaltung von KBr, CO_2 und $C_6H_5.NH_2$ die noch nicht bekannten Cumarone, das β-Tolylcumaron resp. α-Methyl-β-Tolylcumaron. Der Configuration, Brom dem Tolylrest benachbart (α-Verbindung) kommt demnach Formel I, der entgengesetzten Configuration (β-Verbindung) die Formel II zu.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des in grosser Menge gebrauchten o-Anisyl-p-Tolylketons liess ich nach Grignard auf 15 g Magnesium 106 g p-Bromtoluol gelöst in 80 g Äther (zweimal über Natrium getrocknet) portionsweise einwirken. Nachdem die Reaktion durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet ist, bleibt der Äther, wofern die Materialien vollkommen trocken, sind, ohne äussere Erwärmung im Sieden. Sobald nach Zusatz der ganzen Menge p-Bromtoluollösung das Sieden des Äthers aufhörte erwärmte ich nach 15—20 Minuten mässig auf dem Wasserbade. Zu der so erhaltenen Lösung von Tolyl-Magnesiumbromid liess ich nach dem Erkalten tropfenweise 80 g frisch destillierten o-Methoxybenzaldehyd (84,3 g der Theorie nach) gelöst in 80 g wasserfreiem, zweimal über Natrium getrockneten Äther unter dauerndem Umschütteln einfliessen. Das Reaktionsprodukt erwärmte ich jetzt noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, nachdem ich es mit einem Holzstabe gut durchgerührt hatte, zersetzte es mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure, schüttelte mit Äther aus und wusch die ätherische Lösung mit schwefliger Säure, Sodalösung und dann mit Wasser.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbgefärbtes Öl, aus dem sich nach einigen Tagen ein schwach gelbgefärbter harter Kristallbrei abschied. Dieser Kristallbrei, aus Toluol umkristallisiert gab farblose, harte Kristalle vom Schmelzpunkt 54 °.



Es ist das o-Anisyl-p-Tolylcarbinol, dessen Analyse folgende Werte ergab: 0,1835 g Substanz gab: 0,5301 g CO_2; 0,1187 g H_2O;

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}\ H_{16}\ O_2 = 228$	
C = 78,94 %	C = 78,78 %
H = 7,01 „	H = 7,18 „

Ausbeute fast quantitativ.

Zur Oxydation des o Anisyl - p - Tolylcarbinols liess ich unter Abkühlung und ständigem Rühren mit der Turbine 180 g des rohen, noch flüssigen Carbinols zu einer Lösung von:

300 g Kaliumdichromat
300 ccm. conc. Schwefelsäure
1500 ccm. Wasser

mit der Vorsicht zufliessen, dass die Temperatur 45 ° nicht übersteigt. Dauer der Reaktion 4—5

Stunden. Das nach kurzer Zeit an der Oberfläche der Flüssigkeit als dunkelbraun gefärbter Kristallkuchen sich abscheidende o-Anisyl-p-Tolylketon trennte ich durch Absaugen von der wässerigen Flüssigkeit, schüttelte letztere noch mit Äther aus und fügte zu der ätherischen Lösung das durch Absaugen gewonnene Keton. Die so erhaltene ätherische Lösung wusch ich zunächst mit verdünnter Natronlauge, dann mit schwefliger Säure und zuletzt mit Wasser, trocknete sie über Natriumsulfat und destillierte das Keton unter vermindertem Druck.

Das o-Anisyl-p-Tolylketon

$$CH_3 . C_6 H_4 . CO . C_6 H_4 . O CH_3$$

destilliert bei:

12 mm Druck zwischen 185—207 °
24 „ „ „ 200—225 °
37 „ „ „ 210—237 °

als hellgelbes Öl über, das nach einiger Zeit zu einer harten Masse erstarrt. Es siedet rein bei:

12 mm Druck bei 205—206 °
24 „ „ „ 221 °
37 „ „ „ 231 °

Aus Alkohol kristallisiert es in grossen etwas gelblich gefärbten Kristallen vom Schmp. 63 °.

0,1502 g Substanz gab: 0,4402 g CO_2; 0,081 g H_2O;

Berechnet für: $C_{15} H_{14} O_2 = 226$	Gefunden:
C = 79,64 %	C = 79,9 %
H = 6,19 „	H = 5,99 „

Bei weiteren Untersuchungen fand ich, dass o-Anisyl-p-Tolylketon, als Nebenprodukt gewonnen, vollständig farblose Kristalle lieferte. Da hierbei stets gasförmige Salzsäure auf das Keton eingewirkt hatte, so leitete ich in eine alkoholische Lösung des Ketons unter Kühlung mit Eis-Salzmischung bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas ein. Nach einiger Zeit goss ich den Kolbeninhalt in Sodalösung, schüttelte mit Äther aus, wusch die ätherische Lösung zunächst mit verdünnter Natronlauge, dann mit schwefliger Säure und schliesslich mit Wasser und destillierte den Äther ab. Aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes kristallisiert das Keton in farblosen Kristallen vom Schmp. 63 ° aus. Als Keton reagiert der Körper mit Hydroxylamin unter Bildung des Oxims, das, da das Keton ein unsymmetrisches ist (der Theorie nach) in 2 stereoisomeren Formen auftritt:

$$CH_3 . C_6H_4 . C(=N\,OH) . C_6H_4 . O\,CH_3$$

$$CH_3 . C_6H_4 . C(=OH\,N) . C_6H_4 . O\,CH_3$$

o-Anisyl-p-Tolylketoxime.

Zur Darstellung erwärmte ich 5 g o-Anisyl-p-Tolylketon, gelöst in 35 ccm Alkohol mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat gelöst in 7 ccm Wasser und 5 g KOH, gelöst in 5 ccm Wasser, am Steigrohr 2 Stunden auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt verdünnte ich mit Wasser und säuerte mit Essigsäure

an. Den sich reichlich abscheidenden, weissen Niederschlag kristallisierte ich aus Alkohol wiederholt um, wobei ich 3 Fraktionen erhielt.

I Schmp. 150—159°
II „ 133—137°
III „ 120—130°

Fraktion I noch mehrmals aus Alkohol umkristallisiert schmolz schliesslich konstant bei 159—160°, Fraktion II konnte nicht weiter getrennt werden, während Fraktion III Kristalle vom Schmp. 123° gab. Beide Oxime bilden farblose, glänzende Kristalle, die sich nach einiger Zeit unter Gelbfärbung zersetzen. Die Stickstoffbestimmung beider lieferte auf $C_{15}H_{15}NO_2$ gut stimmende Zahlen.

Stickstoffbestimmung der bei 159—160° schmelzenden Form:

0,1478 g Substanz gab: 7,6 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 760 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_{15}NO_2 = 241$	
N = 5,82 %	N = 5,93 %

Stickstoffbestimmung der bei 123° schmelzenden Form:

0, 1384 g Substanz gab: 6,95 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 765 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_{15}NO_2 = 241$	
N = 5,82 %	N = 5,88 %

Die niedrigschmelzende Form mit Kalilauge gekocht geht in die hochschmelzende Form über. Beim Kochen der hochschmelzenden Form mit verdünnter Schwefelsäure war keine Schmelzpunkterniederung wahrnehmbar. Es ist demnach die hochschmelzende Form die stabile oder Anti-Form, die niedrigschmelzende die labile oder Syn Form.

β-o-Anisyl-β-p-Tolylhydracrylsäuremethylester.

$$CH_3 . C_6H_4 . \underset{\displaystyle CH_2 . COO\,CH_3}{\underset{|}{C(OH)}} . C_6H_4 . O\,CH_3$$

Zu

20 g o-Anisyl-p-Tolylketon
40 g natriumtrocknen Benzol
25 g bromessigsaurem Methyl

brachte ich unter Erwärmen auf dem Wasserbade durch einen aufgesetzten Rückflusskühler 10,8 g Zinkspäne in Portionen à 2 g. Nachdem alles Zink hinzugefügt war, erhitzte ich das Reaktionsprodukt noch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade, goss es noch warm in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertes Eiswasser, schüttelte die Flüssigkeit mit Äther aus und wusch die ätherische Lösung zunächst mit schwefliger Säure, dann mit Sodalösung und schliesslich mit Wasser. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dunkelbraun gefärbtes Öl, dass in Alkohol gelöst nach einigen Tagen einen gelblich gefärbten Kristallbrei abschied. Ausbeute betrug 30 % des angewandten Ketons, ausserdem

erhielt ich aus dem hinterbleibenden Öl durch Einleiten von Salzsäuregas noch 20 % ungesättigten Ester (s. Acrylsäuremethylester).

o - Anisyl - p - Tolylhydracrylsäure - methylester schmilzt bei 78° und bildet, aus Methyl- oder Äthylalkohol umkristallisiert, farblose, glänzende Kristalle, o-Anisyl-p-Tolylhydracrylsäureäthylester schmilzt bei 65° und bildet glänzende, etwas gelblich gefärbte durchsichtige Kristalle. Analyse des Methylesters ergab folgende Werte:

0,2018 g Substanz gaben: 0,531 g CO_2 0,1236 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
	$C_{18} H_{20} O_4 = 300$	
C = 72 %		C = 71,76 %
H = 6,66 „		H = 6,8 „

β-o-Anisyl-β-p-Tolylhydracrylsäure.

$$CH_3 . C_6 H_4 . C(OH) . C_6 H_4 . O CH_3$$
$$|$$
$$CH_2 . COOH$$

Durch 24stündiges Stehenlassen mit 10 %iger alkoholischer Kalilauge verseifte ich den Hydracrylsäureester, verdünnte die farblose Lösung mit Wasser und säuerte mit Salzsäure oder Essigsäure an. Den sich nach einiger Zeit absetzenden Niederderschlag trennte ich durch Absaugen von der wässerigen Flüssigkeit und löste ihn in verdünntem Alkohol, aus dem die Säure als fein kristallinisches Pulver ausfällt.

o-Anisyl-p-Tolylhydracrylsäure schmilzt unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser zwischen 148—151°.

0,16 g Substanz gab: 0,42 g CO_2, 0,0878 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{18}O_4 = 286$	
C = 71,32 %	C = 71,58 %
H = 6,29 „	H = 6,2 „

β-o-Anisyl-β-p-Tolylacrylsäuremethylester.

$CH_3.C_6H_4.C.C_6H_4.OCH_3$ $CH_3.C_6H_4.C.C_6H_3.OCH_3$

$H—C—COO\,CH_3$ $COO\,CH_3—C—H$

Stabile Verb. (Schmp. 69°), labile Verb. (ölig).

Wasserabspaltung aus Oxyestern kann man nach Friderici[1] bewirken, entweder durch Kochen des Oxyesters mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die durch Eis-Salzmischung gekühlte alkoholische Lösung desselben. Nach ersterer Methode entstehen immer Zersetzungsprodukte, die den Ester stark färben, während beim Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte alkoholische Lösung, sofern der Oxyester vollkommen rein ist, keine Färbung der alkoholischen Flüssigkeit eintritt. Ich benutzte daher in vorliegender Arbeit stets letztere Methode und verfuhr folgendermassen: Den Carbinolester löste ich zunächst in

1) Friderici, Inauguraldissertation, Rostock 1908.

Alkohol, den ich vorher durch Natriumsulfat getrocknet hatte, fügte zu der alkoholischen Lösung noch eine grosse Menge trockenes Natriumsulfat und leitete in die so hergestellte, durch Eis-Salzmischung gekühlte Lösung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Den Kolbeninhalt goss ich sofort in Natriumkarbonatlösung, die noch viel ungelöstes Natriumkarbonat enthielt, und nahm den sich ölig abscheidenden, ungesättigten Ester mit Äther auf. Die ätherische Lösung trocknete ich über Natriumsulfat und destillierte nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum.

o-Anisyl-p-Tolylacrylsäuremethylester geht bei 12 mm Druck zwischen 200—212 als schwach gelb gefärbtes Öl über, aus dem sich nach einigen Monaten Kristalle abscheiden, die aus Methyl oder Äthylalkohol umkristallistert werden können.

Der stabile β-o-Anisyl-β-p-Tolylacrylsäuremethylester

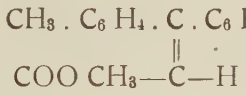
$$CH_3 . C_6H_4 . C(=CH-COO\,CH_3) . C_6H_4 . O\,CH_3$$

bildet schwach gelblich gefärbte, glänzende, durchsichtige Kristalle, die bei 69° schmelzen; der Äthylester der stabilen Form ist ölig. Analyse des Methylesters ergab folgende Werte:

0,1975 g Substanz gab: 0,5532 g CO_2, 0,1155 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{18}O_3 = 282$	
C = 76,59 %	C = 76,4 %
H = 6,38 „	H = 6,48 „

Der β-o-Anisyl-β-p-Tolylacrylsäuremethylester der labilen Form



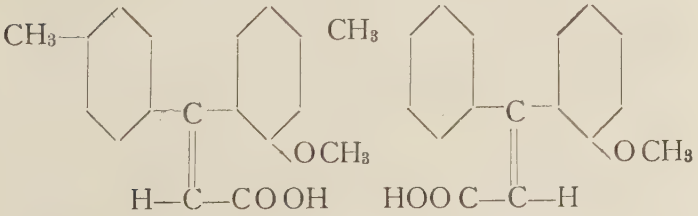
ist ein hellgelbes Öl, das selbst in Eis-Salzmischung gebracht nicht fest wird; der Äthylester der labilen Form ist ebenfalls ölig.

Analyse des Methylesters:

0,2038 g Substanz gaben: 0,5716 g CO_2, 0,1173 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{18}O_3 = 282$	
C = 76,59 %	C = 76,49 %
H = 6,38 „	H = 6,39 „

Die zugehörigen stereoisomeren Säuren



stabil 163—164 °	labil 138 °
α-Verbindung.	β-Verbindung.

erhielt ich durch Verseifen des rohen o-Anisyl-p-Tolylacrylsäuremethylesters mit kalter 10 %iger alkoholischer Kalilauge. Nach 24 stündigem Stehen verdünnte ich die klare Lösung mit Wasser und säuerte mit Essigsäure an. Nach kurzer Zeit hatte sich der Niederschlag kompakt abgeschieden, sodass ich ihn durch Absaugen auf der Nutsche von der wässerigen Flüssigkeit trennen konnte. Den Niederschlag wusch ich noch mehrmals mit Wasser und unterwarf ihn nach dem Trocknen auf Tontellern der fraktionierten Kristallisation aus Benzol. Sind in dem Niederschlag annähernd gleiche Mengen α- und β-Säure vorhanden, dann scheidet sich zunächst die β-Verbindung als feste, stets schwach gelblich gefärbte Kruste an dem oberen Rand der Kristallisationsschale ab, während die α-Verbindung gut kristallisiert und ungefärbt am Boden der Schale zurückbleibt. Ist aber im Gemisch der stereoisomeren Säuren die α-Verbindung bedeutend im Überschuss vorhanden, und ist das Gemisch durch gebildete Nebenprodukte stark gefärbt, dann fällt zunächst die α-Verbindung in glänzenden Kristallen aus, während die β-Verbindung nach dem Verdunsten des Benzols als schmierige, stark gelb gefärbte Masse zürückbleibt. Durch Lösen in wenig Benzol oder Schwefelkohlenstoff und Hinzufügen von viel Petroläther oder Ligroin erhält man auch dieses Isomere rein weiss.

Beide Isomeren sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin. Die hochschmelzende (stabile) Säure

ist in allen diesen Lösungsmitteln schwerer löslich als die niedrigschmelzende (labile) Säure.

Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

	stab. Säure 163—164 °	lab. Säure 138 °
in Alkohol	2,78 %	5,05 %
in Benzol	1,02 „	4,23 „
in Schwefelkohlenstoff	0,86 „	5 „

Obgleich der Löslichkeitsunterschied in Schwefelkohlenstoff am grössten war, so wurde dennoch die Trennung der stereoisomeren Säuren stets aus Benzol vorgenommen, da aus diesem Lösungsmittel die α-Verbindung in gut ausgebildeten, Kristallbenzol enthaltenden Kristallen ausfällt und so eine fast quantitative Trennung beider Isomeren möglich ist. Kristallisation aus Alkohol, der stets Verharzung und Gelbfärbung der β-Säure verursacht, erwies sich, was auch Friderici[1] angibt, als wenig vorteilhaft. Der Schmelzpunkt beider Säuren, der das eine Mal durch Erhitzen im zugeschmolzenen, das andere Mal im offenen Röhrchen bestimmt wurde, wird durch Gehalt an Kristallbenzol um 4—5 ° herabgedrückt. Sie verlieren in ganz kurzer Zeit beim Liegen an der Luft ihr Kristallbenzol, wobei die anfangs glänzenden Kristalle matt und glasig werden. Analyse der bei 100 ° getrockneten, hochschmelzenden Säure gab folgende Werte:

0,2036 g Substanz lieferte: 0,5666 g CO_2, 0,1125 g H_2O.

1) Friderici, Inauguraldissertation Rostock, 1908.

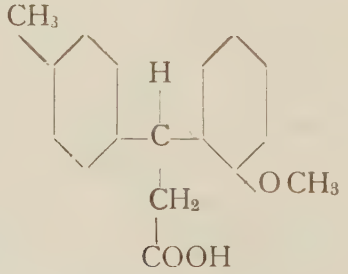
Berechnet:		Gefunden:
	$C_{17}H_{16}O_3 = 268$	
C = 76,12 %		C = 75,90 %
H = 6 „		H = 6,14 „

Analyse der bei 100° getrockneten bei 138° schmelzenden Säure:

0,1344 g Substanz gab: 0,3744 g CO_2, 0,0708 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
	$C_{17}H_{16}O_3 = 268$	
C = 76,12 %		C = 75,97 %
H = 6 „		H = 5,85 „

Bei der Reduktion beider isomeren Säuren entsteht die gleiche β-o-Anisyl-β-p-Tolylpropionsäure



was durch Schmelzpunkt und Mischprobe festgestellt wurde, ein Beweis dafür, dass beiden Säuren die gleiche Konstitution zukommt. Zur Reduktion wurden 1,2 g der hochschmelzenden und 0,3 g der bei 138° schmelzenden Säure in wenig Natronlauge gelöst und in einem hohen Zylinder mit 50 ccm Wasser verdünnt. Zur klaren Lösung wurde die 40 fache Gewichtsmenge 2½ % Natriumamal-

gam gegeben und dann 48 Stunden beiseite gestellt. Nach dieser Zeit wurde die alkalische Flüssigkeit von Quecksilber getrennt, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Die sich als feste, klebrige Masse ausscheidende Propionsäure kann aus verdünntem Alkohol oder Ligroin umkristallisiert werden und schmilzt bei 133—144 °.

0,1609 g Substanz gab: 0,4462 g CO_2, 0,095 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
	$C_{17} H_{18} O_3 = 270$	
C = 75,55 %		C = 75,63 %
H = 6,66 „		H = 6,56 „

Verhalten der beiden Stereoisomeren gegen Licht.

Zunächst wurde das Verhalten der beiden Säuren gegen Sonnenlicht festgestellt. Zu diesem Zwecke wurde je 0,2 g α- und β-Säure in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit einer Spur Brom versetzt und 5 Minuten dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zeigten beide Säuren ihren ursprünglichen Schmelzpunkt. Es hatte also weder eine Umlagerung der α- in die β-, noch der β- in die α-Verbindung stattgefunden. Erst nach einstündiger Belichtung im Sonnenlicht war die β-Säure quantitativ in die α-Säure übergegangen, während eine Einwirkung auf die α-Verbindung nicht festzustellen war.

Anders jedoch verhielten sich beide Modifikationen gegen Belichtung an der Uviollampe der Firma

Schott & Genossen. Genügend lange belichtet ging ein bestimmter Prozentsatz sowohl der niedrigschmelzenden in die hochschmelzende als auch umgekehrt der hochschmelzenden in die niedrigschmelzende Verbindung über, einen Gleichgewichtszustand bildend. Von ganz verschiedenem Einfluss auf die beiden Säuren war jedoch die Belichtungsdauer. Während die β-Verbindung schon nach 3 tägiger Belichtung den bestimmten Prozentsatz in α-Verbindung umgewandelt, ihren Gleichgewichtszustand also errreicht hatte, trat beim Belichten der α-Säure dieser Gleichgewichtszustand erst nach 6 tägiger Belichtung ein. Aus der α-Säure konnte ich nach 3 tägiger Belichtung ca. 20 %, nach 6 tägiger 40—45 % nach 8 tägiger ebenfalls 40—45 % Säure isolieren. Dass Friderici[1] selbst nach 144stündiger Belichtung keine β-Verbindung auffinden konnte — Bräutigam[2] hat später die Bildung der β-Verbindung festgestellt — findet seine Erklärung wohl darin, dass Friderici noch keinen Weg gefunden hatte, aus den letzten, stets gelbgefärbten, schmierigen Anteilen die β-Säure zu isolieren, und vielleicht auch zu wenig Material zur Umlagerung verwendet hatte.

Zur weiteren Charakterisierung der beiden stereoisomeren Säuren stellte ich deren Natrium-Silber- und Methylaminsalze, ferner die Amide und Methylamide dar.

---

1) Friderici, Inauguraldissertation Rostock 1908.
2) Bräutigam, Inauguraldissertation, Rostock 1910.

Natriumsalze der stabilen und labilen β-o-Anisyl-β-p-Tolylacrylsäure.

Beide Salze stellte ich durch Auflösen der betreffenden Säure in kaltgesättigter Sodalösung dar. Die überschüssige Soda füllte ich durch Vermischung mit der doppelten Menge Alkohol, filtrierte und dampfte das Filtrat zur Trockne ein. Um die letzten Spuren Soda zu entfernen, nahm ich den Trockenrückstand mit absolutem Alkohol auf, entfernte den Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade und trocknete den Rückstand bei 105 °.

Beide Salze sind amorph, leicht wasser- und alkohollöslich und wenig hygroskopisch. Im Gegensatz zu den von Friderici dargestellten Salzen der β-o-Anisyl-Zimmtsäure liegt der Schmelzpunkt der Salze der stabilen stets höher als der der labilen Acrylsäure; auch geben die Salze dieser Säuren beim Ansäuern mit Essig- oder Salzsäure oder beim Einleiten von Kohlensäure stets die zugehörige Säure zurück. Das Natriumsalz der stabilen Säure schmilzt bei 224 °, das der labilen Säure bei 201—205 °. Kohlensäure in die wässerige Lösung der Natriumsalze eingeleitet, scheidet momentan die zugehörige Säure ab, aus deren Lösung im überschüssigen Natriumkarbonat durch erneutes Einleiten von Kohlensäure keine Abscheidung mehr stattfindet, ein Beweis dafür, dass beide Säuren schwächer als die zweibasische Kohlensäure sind resp. dass sich Gleichgewichte zwischen $NaHCO_3$ und ihren Natriumsalzen einstellen. Beim Belichten an der Uviollampe liess sich keine Umwandlung feststellen.

Schüttelt man einmal eine wässerige Lösung des Natriumsalzes der stabilen Säure, das andere Mal die wässerige Lösung des Natriumsalzes der labilen Säure mit molekularen Mengen gut ausgewaschenen Dimethylsulfats, so scheidet sich nach kurzer Zeit der Ester als Öl ab, das dem Reaktionsgemisch durch Äther entzogen werden kann. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Natriumkarbonatlösung und Wasser und Abdunsten des Äthers hinterbleibt beidemal ein Öl, das im ersteren Falle nach dem Impfen mit festem Methylester vollständig erstarrt, im letzteren Falle jedoch auf keine Weise zum Erstarren zu bringen ist. Die Kristallmasse aus Methyl oder aus Äthylalkohol umkristallisiert zeigt den Schmelzpunkt 69 ° (Methylester der stabilen Form); das Öl ist der Methylester der labilen Form, der beim langen Lagern (ca. 10 Monate) langsam in den festen Ester übergeht. Beide Ester liefern beim Verseifen mit kalter alkoholischer Kalilauge die zugehörigen Säuren zurück. Versetzt man die wässerige Lösung beider Natriumsalze mit der berechneten Menge Silbernitrat, so scheiden sich sofort die Silbersalze als weisse, flockige Niederschläge ab, die man nach dem Absetzenlassen durch Absaugen auf der Nutsche von der wässerigen Flüssigkeit trennen kann. Durch Trocknen auf Tonplatten im Exsiccator erhält man beide als weisse, amorphe Pulver, die sich bei längerem Liegen im Licht dunkel färben.

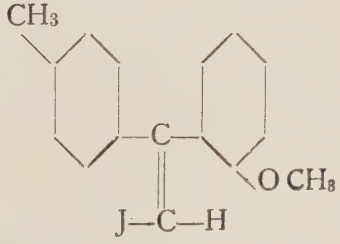
Das Silbersalz der stabilen Säure schmilzt unter Zersetzung bei 186 °, das der labilen Säuren wird

bei 116° unter Braunfärbung durchsichtig und schmilzt dann bei 146—147°.

Interessant ist das Verhalten der Silbersalze gegen Benzol. Während sonst alle organischen Silbersalze in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind, löst sich hier das Silbersalz der labilen Säure auffallend leicht in Benzol, während das Silbersalz der stabilen Säure in Benzol fast unlöslich ist.

Beide Silbersalze bilden mit Benzol verrieben, resp. in Benzol gelöst beim Schütteln mit Jodmethyl oder Jodäthyl unter Abscheidung von Jodsilber die schon oben beschriebenen Methyl- resp. Äthylester der zugehörigen Säuren.

Bei der Einwirkung von Jod auf beide Silbersalze bildet sich, was Friderici[1] zuerst bei der o-Anisylzimmtsäure festgestellt hat, stets das Monojodäthylen der stabilen Form. Auch aus den Silbersalzen der o-Anisyl-p-Tolylacrylsäure konnte ich nach dieser Vorschrift das entsprechende stabile Monojodäthylen darstellen, nicht aber aus der homologen Methacrylsäure das Monojodpropylen.



1) Friderici Inauguraldissertation Rostock, 1908.

o-Anisyl-p-Tolylmonojodäthylen.

Zur Darstellung verrieb ich 3,5 g des Silbersalzes mit Alkohol und fügte unter ständigem Umrühren 25 ccm einer 10 % igen Jodlösung (2 Atome Jod) zu. Das abgeschiedene Jodsilber filtrierte ich ab, verdünnte die alkoholische Lösung mit Wasser und ätherte dann aus. Die ätherische Lösung wusch ich mit schwefliger Säure, dann mit Sodalösung und schliesslich mit Wasser.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelb gefärbtes Öl, das in Alkohol gelöst schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmelzpunkt 47 ° gab.

0,1144 g Substanz gab 0,0793 g Ag J;

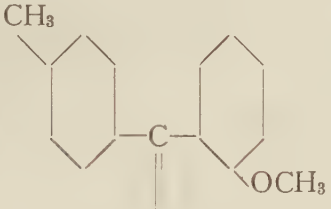
Berechnet:		Gefunden:
	$C_{16} H_{15} OJ = 350$	
J = 36,3 %		J = 36,46 %

Die Darstellung der Pyridin- und Piperidinsalze, die F r i d e r i c i mit der o-Anisylzimmtsäure ohne Schwierigkeit erhalten hatte, misslang. Nach dem Kochen der in Wasser fein verteilten Säure mit einer wässerigen Pyridinlösung schieden sich beim Erkalten glänzende, borsäureähnliche Schuppen ab, die in Wasser unlöslich waren und den Schmelzpunkt der freien Säure zeigten. Kochen der Säure mit unverdünntem Pyridin blieb ebenfalls ohne Erfolg.

Beim Kochen einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit Piperidin im Überschuss hinterblieb nach dem Erkalten und langsamen Verdunsten

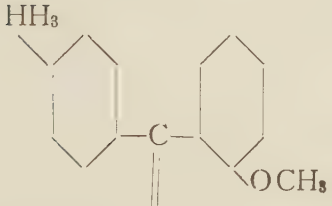
des Alkohols im Exsiccator eine schmierige, in Wasser teilweise lösliche Masse, aus der auf keine Weise feste Bestandteile zu erhalten waren.

Ohne jede Schwierigkeit gelang dagegen die Darstellung der Methylaminsalze.



H—C—C OO H (NH_2 CH_3)

stabil (Schmp. 152,5 °)



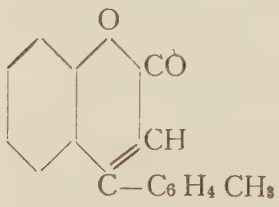
(NH_2 CH_3) HO OC—C

labil (Schmp. 148 °).

0,3 g sowohl der stabilen als auch der labilen Säure löste ich in absolutem Alkohol, fügte zu der alkoholischen Lösung 33 % ige Methylaminlösung im Überschuss zu und kochte kurze Zeit. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vacuumexsiccator hinterblieb eine schneeweisse Masse, die sich vollständig in Wasser löste. Das Methylaminsalz der stabilen Säure schmilzt unter Zersetzung bei 152—153°, das der labilen Säure bei 148° ebenfalls unter Zersetzung. Beide Salze verlieren beim blossen Liegen

an der Luft, das Salz der hochschmelzenden schneller als das der niedrigschmelzenden Säure, nach einiger Zeit des Methylamin, vollständig nach 8 Tagen. Durch Kohlensäure wird aus der wässerigen Lösung der Salze die zugehörige Säure gefällt. Durch Zusatz freien Methylamins wird die Fällung verhindert.

Beim Versuche, aus der stabilen Säure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Übersättigen des Einwirkungsproduktes mit Ammoniak das Amid darzustellen, wurde nicht dieses gebildet, sondern das



β-Tolylcumarin.

Dasselbe kristallisiert aus Äther oder Alkohol in weissen, glänzenden wolligen Nadeln, die bei 106—107 ° schmelzen.

0,164 g Substanz gab 0,4888 g CO_2, 0,0725 g H_2O.

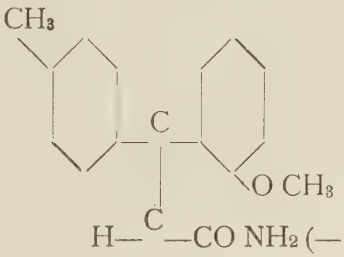
Berechnet:		Gefunden:
	$C_{16} H_{12} O_2 = 236$	
C = 81,35 %		C = 81,28 %
H = 5,08 „		H = 4,9 „

Bräutigam[1] fand nun, dass man die Amide, die Friderici aus den Estern darzustellen ver-

1) Bräutigam, Inauguraldissertation, Rostock 1910.

geblich versucht hatte, leicht erhalten kann, wenn man auf die in wasserfreiem Äther gelöste Säure Phosphorpentachlorid in geringem Überschuss einwirken lässt und das gebildete, in Äther gelöste Säurechlorid mit Ammoniak übersättigt.

Amid und Methylamid der stabilen Säure.



Zur Darstellung liess ich auf 1 g der stabilen Säure gelöst in wasserfreiem Äther 1 g Phosphorpentachlorid unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang einwirken, übersättigte dann einen Teil des Einwirkungsproduktes mit Ammoniak, den anderen Teil mit Methylamin. Nach dem freiwilligem Verdunsten des Äthers hinterblieben weisse, kristalline Körper, die aus einer Mischung von wenig Chloroform mit viel Ligroin umkristallisiert werden konnten.

Das Amid der stabilen Säure schmilzt bei 156° und bildet ein farbloses, glänzendes Kristallpulver, das Methylamid farblose, glänzende, bei 165° unter Zersetzung schmelzende Kristallmassen.

Analyse des Amides:

0,115 g Substanz gab: 5,2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 765 mm Druck.

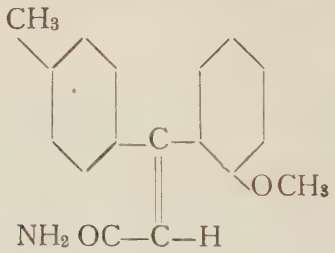
Berechnet: Gefunden:

$C_{17} H_{17} NO_2 = 267$

$N = 5{,}25\ \%$ $N = 5{,}28\ \%$

Amid und Methylamid in Benzol gelöst und 100 Stunden an der Uviollampe belichtet gab nach dem Verdunsten des Benzols hochschmelzendes Amid, bezw. Methylamid zurück. Nach einer Belichtungsdauer von 200 Stunden konnte ich 18 % niedrigschmelzendes und 60 % hochschmelzendes Amid, sowie 25 % niedrigschmelzendes und 50 % hochschmelzendes Methylamid isolieren. Der Rest von 22 % bezw. 25 % war teilweise verschmiert, teilweise bei der wiederholten Krystallisation verloren gegangen.

Amid und Methylamid der labilen Säure.



Das Amid der labilen Säure, das nach der für das Amid der stabilen Säure angegebenen Vorschrift dargestellt wurde, bildet farblose bei 115—116° schmelzende Krystallmassen, das Methylamid ist ebenfalls farblos und schmilzt bei 122°.

Analyse des Amides:

0,1346 g Substanz gab: 6,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 766 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{17}NO_2 = 267$	
N = 5,25 %	N = 5,4 %.

Der Schmelzpunkt des niedrigschmelzenden Amids war nach einer 3 tägigen Belichtungsdauer um 15° gestiegen, lag also in der Mitte zwischen dem Schmp. der stabilen und dem der labilen Form.

Aus dem Methylamid erhielt ich nach 3 tägiger Belichten 2 Fraktionen:

1. $^1/_3$ der Gesamtmenge hatte den Schmp. 149—150°.
2. Der Rest schmolz bei 130°.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol gewann ich aus der 1. Fraktion das bei 156°, aus der 2. Fraktion das bei 123° schmelzende Methylamid.

Bei genügend langer Belichtungsdauer lagern sich sowohl die Amide und Methylamide der niedrigschmelzenden Form in die der hochschmelzenden, als auch umgekehrt die der hochschmelzenden in die niedrigschmelzende um.

Configurationsbestimmung der Säuren.

Dass den beiden stereoisomeren Säuren die oben angegebene Configuration zukommt, geht aus ihrem Verhalten gegen Acetylchlorid hervor. Beide geben mit Acetylchlorid schon in der Kälte unter Verseifung der Methylgruppe β-Tolylcumarin und zwar muss unter gleichen Bedingungen die Configuration Carboxyl dem Anisyl benachbart, was schon

Friderici[1] festgestellt hat, schneller Cumarin bilden als die entgegengesetzte Configuration, die ja erst eine gewisse Zeit benötigt, um durch Umlagerung das erste günstigere Verhältnis herzustellen.

Zur Cumarinbestimmung wurden je 0,4 g der stabilen und labilen Säure mit je 5 g Acetylchlorid übergossen und 15 Stunden sich selbst überlassen; das im Überschusse vorhandene Acetylchlorid wurde nun mit Wasser zersetzt und die salzsäurehaltige Flüssigkeit zur Bindung der noch unverbrauchten Säure mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht. Das sich ausscheidende, in Sodalösung unlösliche Cumarin wurde mit Äther ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung noch mehrmals mit Sodalösung und Wasssr gewaschen. Das nach dem Verdunsten des Äthers im Wägegläschen zurückbleibende Cumarin wurde nun nach zweistündigem Trocknen im Wassertrockenschranke gewogen. Zur quantitativen Bestimmung der zur Cumarinbildung nicht verbrauchten Säure, die ja als Natriumsalz in der Sodalösung enthalten ist, wurde die Sodalösung in einem Scheidetrichter mit Essigsäure angesäuert, die freie Säure mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung oftmals mit Wasser gewaschen. Der nach dem Verdunsten des Äthers im Wägegläschen zurückbleibende Rückstand wurde nach zweistündigem Trocknen im Wassertrockenschranke gewogen. Erhalten wurde:

a) aus 0,4 g der stabilen Säure:

0,252 g Cumarin und 0,0692 g Säure.

1) Friderici, Inauguraldissertation, Rostock, 1908.

b) aus 0,4 g der labilen Säure:

0,1954 g Cumarin und 0,1236 g Säure.

Der Theorie nach bildet sich 88,06 % Cumarin. Die stabile Säure hat demnach 71,54 %, die labile 55,4 % Cumarin gebildet, d. h. die stabile Säure lieferte in derselben Zeit und unter denselben Bedingungen 16 % mehr Cumarin als ihr Isomeres.[1] Der Schmelzpunkt der zurückerhaltenen labilen Säure war von 128° auf 150° gestiegen, ein Beweis dafür, dass durch Acetylchlorid zunächst eine Umlagerung in die hochschmelzende Säure bewirkt wird, die alsdann Cumarin bildet.

Beim Lösen von β-Tolylcumarin in konz. Natrium äthylatlösung scheidet sich sofort das Dinatriumcumarin ab, das durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten werden kann. Lässt man nun auf das Dinatriumcumarin in wässeriger Lösung gut gewaschenes Dimethylsulfat einwirken, so scheidet sich nach kurzer Zeit der feste Methylester der stabilen Form ab, während in einer freies Alkali enthaltenden Lösung sich die bei 164° schmelzende, stabile Säure bildet. Aus beiden Versuchen geht hervor, dass der bei 164° schmelzenden stabilen Säure die Configuration Carboxyl dem Anisyl benachbart, zukommt. Versuche nach Ebert[2] Umlagerung des β-Tolylcumarins in β-Tolylcumarinsäure durch Kochen mit starker Natron-

1) In der Arbeit von E. Friderici haben sich auf S. 24 zwei Rechenfehler eingeschlichen. Er hat aus der stabilen Anisylzimmtsäure 77,23 % (nicht 76,25 %) und aus der labilen Säure sogar nur 25,7 % (nicht 31,25 %) Cumarin erhalten. Das Verhältnis ist dort also noch günstiger.

2) Ebert, Annalen 226, 367, (1884.)

lauge oder Natriumalkoholat zu bewirken, misslang. Stets wurde dass β-Tolylcumarin zurückerhalten. Ebenfalls erfolglos blieb, die β-Tolylcumarinsäure durch Wasserabspaltung mittelst Salzsäuregas aus den durch Condensation von bromessigsaurem Methyl (2 Mol.) mit o-Oxyphenyl-p-Tolylketon (1 Mol.) gewonnenen β-o-Oxyphenyl-β-p-Tolylhydracrylsäure-methylester darzustellen. Auch hier erhielt man nicht den gewünschten β-o-Oxyphenyl-β-p-Tolylacrylsäuremethylester-Tolylcumarsäuremethylester, sondern das δ-Lacton der freien Säure, das β-Tolylcumarin.

Tolylanisylmetharcrylsäuren.

Im Verlaufe weiterer Untersuchungen zeigte sich, dass die homologen, stereoisomeren Methacrylsäuren in ihrem ganzen Verhalten viel interessanter sind, als die beschriebenen Acrylsäuren.

Zu ihrer Darstellung liess ich 20 g o-Anisyl-p-Tolylketon, 7 g Zink, 20 g α-Brompropionsaures Äthyl, 20 g Benzol in der früher beschriebenen Weise aufeinander einwirken und gelangte zu dem β-o-Anisyl-β-p-Tolyl-α-Methylhydracrylsäureäthylester.

$$\begin{array}{l} CH_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, C(OH) \,.\, C_6H_4 \,.\, OCH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH(CH_3)\,COO\,C_2H_5 \end{array}$$

Aus Alkohol krystallisiert er in farblosen, bei 101—102° schmelzenden Krystallen. Ausbeute betrug 50 % des angewandten Ketons.

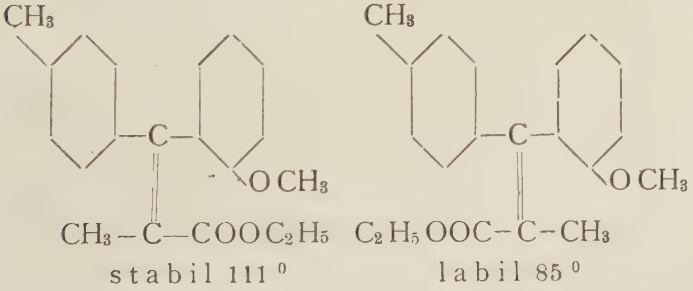
0,2156 g Substanz gab: 0,577 g CO_2; 0,1397 g H_2O.

Berechnet für: $C_{20}H_{24}O_4 = 328$ Gefunden:

C = 73,17 %	C = 73, %
H = 7,34 „	H = 7,2 „

Während der β-o-Anisyl-β-p-Tolylhydracrylsäureester mit 10 % alkoholischer Kalilauge innerhalb 24 Stunden verseift wird, gelingt eine vollständige Verseifung dieses neuen Esters erst nach 3 Tagen. Aus der Lösung des Verseifungsproduktes in Wasser fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure als schmierige Masse die β-o-Anisyl-β-p-Tolyl-α-Methylhydracrylsäure aus. Sie kann aus Eisessig umkrystallisiert werden und schmilzt bei 188° unter Abgabe von CO_2 und H_2O.

β-o-Anisyl-β-p-Tolyl-α-Methacrylsäureäthylester.



Beide stereoisomeren Ester erhielt ich aus dem Oxyester durch Einleiten von Salzsäuregas in der oben beschriebenen Weise. Schon hierbei scheidet sich der hochschmelzende Ester, der in Alkohol sehr schwer löslich ist, in farblosen glänzenden Krystallen aus. Wird nun die salzsäurehaltige alkoholische Flüssigkeit mitsamt dem zugefügten Natrium-

sulfat in eine noch ungelöstes Natriumkarbonat enthaltende Sodalösung gegossen und die alkalische Flüssigkeit ausgeäthert, dann fällt beim freiwilligen Verdunsten des Äthers infolge seines grossen Krystallisationsvermögens zunächst der stabile Ester aus, während der niedrigschmelzende Ester als Öl zurückbleibt. Dieses Öl in Alkohol gelöst, wird ebenfalls nach kurzer Zeit kristallin.

Auch durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol können beide Ester getrennt werden.

Der hochschmelzende, stabile Ester (Formel s. o.) krystallisiert aus Äther oder Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 111 ° schmelzenden Prismen.

0,2042 g Substanz gab: 0,5796 g CO_2, 0,1296 g H_2O.

Berechnet für: $C_{20}H_{22}O_3 = 310$	Gefunden:
C = 77,4 %	C = 77,4 %
H = 7,09 „	H = 7,05 „

An der Uviollampe genügend lange belichtet geht er in die labile Form über und zwar hatte sich nach 8 tägiger Belichtung nur wenig, nach 20tägiger dagegen 30 % niedrigschmelzender Ester gebildet.

Der Ester der labilen Form (Formel s. o.) kristallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Krystallen, die bei 85 ° schmelzen.

0,201 g Substanz gab: 0,5703 g CO_2, 0,1258 g H_2O.

Berechnet für: $C_{20}H_{22}O_3 = 310$	Gefunden:
C = 77,4 %	C = 77,38 %
H = 7,09 „	H = 6,95 „

Dieser Ester in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Spur Brom versetzt lagert sich selbst bei 6stündigem Belichten im Sonnenlicht nicht in die hochschmelzende Form um. Auch durch 14tägiges Belichten an der Uviollampe konnte nur wenig hochschmelzender Ester erhalten werden. Vollständige Umlagerung erreichte ich durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure, indem ich die alkoholische (90 %) Lösung des Esters trockenes Salzsäuregas einleitete. Nach 24 Stunden hatte sich der niedrigschmelzende quantitativ in den hochschmelzenden umgelagert.

Durch diesen Versuch wurde meine Annahme, dass die kleinen Ausbeuten an labiler Säure nicht erst auf eine Umlagerung beim Ansäuern der durch Verseifen entstandenen Natriumsalze zurückzuführen sind, sondern dass vielmehr schon die Hauptumlagerung bei der Gewinnung der stereoisomeren Ester durch die bei der Wasserabspaltung aus dem Oxyester entstehende konzentrierte wässerige Salzsäure bewirkt wird, vollauf bestätigt. Um nun die Bildung wässeriger Salzsäure möglichst zu vermeiden, trocknete ich zunächst den zum Lösen des Oxyesters benutzten Alkohol über Natriumsulfat und fügte dann noch der Lösung des Oxyesters zur Bindung des abgespaltenen Wassers eine grosse Menge Natriumsulfat hinzu, auch goss ich die alkoholische Lösung des Oxyesters sofort nach ihrer Sättigung mit Salzsäuregas mitsamt dem hartgewordenen Natriumsulfat in eine viel festes Natriumkarbonat enthaltende Sodalösung, gab also der wässerigen Salzsäure wenig Zeit, umlagernd zu wirken.

Durch Verseifen des stabilen Esters stellte ich die zugehörige β-o-Anisyl-β-p-tolyl-α-Methacrylsäure (Formel s. o.) dar.

Die vollständige Verseifung dieses Esters mit 10 %iger alkoholischer Kalilauge auf kaltem Wege gelingt meist erst nach langer Zeit, da der Ester aus der alkoholischen Lösung auskristallisiert und durch Erwärmen immer wieder in Lösung gebracht werden muss. Ich verseifte daher diesen und den isomeren Ester durch 2 stündiges Kochen am Rückflusskühler mit 10 %iger alkoholischer Kalilauge. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salz- oder Essigsäure fällt die Säure als klebrige Masse aus und kann aus Alkohol, Benzol oder Schwefelkohlenstoff umkristallisiert werden. Aus Benzol kristallisiert sie in anfangs glänzenden, farblosen, Kristallbenzol enthaltenden Kristallen, die beim Liegen an der Luft schon nach 2 Stunden teilweise ihr Kristallbenzol verlieren und dann matt und glasig werden. Auch wird, wie bei der homologen Acrylsäure, der Schmelzpunkt durch den Kristallbenzolgehalt um 4—5° herabgedrückt. Sie schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 155—156°, im offenen bei 160—161°.

Analyse der bei 160—161° schmelzenden Säure:

0,199 g Substanz gab: 0,5586 g CO_2 0,113 g H_2O.

Berechnet für: $C_{18}H_{18}O_3 = 282$	Gefunden:
C = 76,59 %	C = 76,55 %
H = 6,38 „	H = 6,3 „

Aus 2 g stabiler Säure, die ich in Benzol löste und 8 Tage an der Uviollampe belichtete, konnte

ich 1,5 g hochschmelzende und 0,3 g = 15 % niedrig schmelzende Säure isolieren.

Die labile β-o-Anisyl-β-p-tolyl-α-Methacrylsäure (Formel s. o) entsteht durch Verseifen des zugehörigen Esters. Beim Ansäuern des Verseifungsproduktes scheidet sich die labile Säure ebenfalls als klebrige Masse ab. Niemals habe ich hier durch die Einwirkung verdünnter Mineralsäure eine Umlagerung in stabile Form beobachtet. Beim Umkristallisieren aus Alkohol, Benzol oder Schwefelkohlenstoff verschmiert sie, besonders stark aus Alkohol. Rein und schneeweis erhält man sie, wenn man die verschmierten Massen mit wenig Benzol oder Schwefelkohlenstoff anreibt und mit Petroläther oder Ligroin fällt. Sie bildet dann farblose, fein kristalline, bei 132 ° schmelzende Massen.

0,125 g Substanz gab: 0,3506 g CO_2, 0,0732 g H_2O.

Berechnet für: $C_{18}H_{18}O_3 = 282$	Gefunden:
C = 76,59 %	C = 76,48 %
H = 6,38 „	H = 6,5 „

In Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Spur Brom versetzt, geht sie selbst nach 6 stündiger Belichtung im Sonnenlichte nicht in die hochschmelzende Form über. Vollständige Umlagerung in die stabile Säure, durch Kochen einer Lösung in Schwefelkohlenstoff mit der doppelten Menge Jod zu erreichen, misslang ebenfalls. Nach Entfernung des Jods mittelst Natriumthiosulfat hinterblieb ein dunkel

gefärbtes, dickflüssiges Öl, aus dem auf keine Weise feste Bestandteile zu erhalten waren. 100 Stunden dem Uviollicht ausgesetzt, war ihr Schmelzpunkt um 9°, bei einer Belichtungsdauer von 200 Stunden um 12° gestiegen. Sie ist also sowohl gegen Sonnenlicht als auch gegen Uviollicht bedeutend beständiger als die homologe Acrylsäure, die ja schon nach 3 tägiger Belichtung ihren Gleichgewichtszustand erreicht hatte.

Beide Stereoisomeren sind unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol Alkohol, Schwefelkohlenstoff fast unlöslich in Petroläther und Ligroin. Die hochschmelzende Säure ist wiederum in allen diesen Lösungsmitteln schwerer löslich als die niedrigschmelzende.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab folgende Werte:

Werte:	stabile	labile
in Alkohol	3,5 %	10,83 %
in Benzol	3,96 „	12,83 „
in Schwefelkohlenstoff	1,3 „	5,71 „

Auch hier war der Löslichkeitsunterschied in Schwefelkohlenstoff am grössten.

Mit der 40 fachen Menge 2½ % Natriumalmalgam reduziert geben beide isomere Säuren die gleiche β-o-Anisyl-β-p-tolyl-α-Methylpropionsäure,

$$\begin{array}{l} CH_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH \,.\, C_6H_4 \,.\, OCH_3 \\ | \\ CH(CH_3) \,.\, COOH \end{array}$$

die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 135° zu schmelzen beginnt und bei 140—141° klar wird.

0,1784 g Substanz gab: 0,4984 g CO_2, 0,1108 g H_2O.

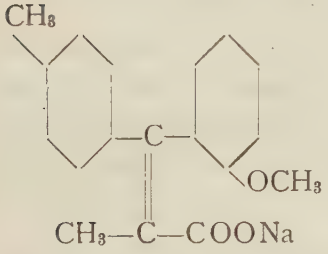
Berechnet für : $C_{18}H_{20}O_3 = 284$ Gefunden :

C = 76,05 %	C = 76,19 %
H = 7,04 „	H = 6,9 „

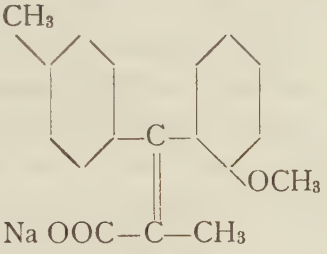
Beide Säuren sind demnach ebenfalls stereoisomer.

Die Derivate dieser Säuren stellte ich den der homologen Acrylsäuren analog dar.

Natriumsalze der stabilen und labilen β-o-Anisyl-β-p-Tolyl-α-Methacrylsäure.



stabil 254°



labil 235°

Die Salze beider Säuren sind amorph, wasserlöslich und luftbeständig. Das Natriumsalz der hochschmelzenden Form löst sich schwerer in absolutem Alkohol als die isomere Form und kann aus dieser Lösung durch wasserfreien Äther wieder ausgefüllt werden. In Wasser gelöst und mit Essig- oder Salzsäure angesäuert geben sie die zugehörigen Säuren zurück. Kohlensäure scheidet aus ihrer wässerigen Lösung ebenfalls die zugehörigen Säuren ab, nicht jedoch aus einer freies Natriumkarbonat enthaltenden Lösung. Das Natriumsalz der stabilen Säure schmilzt bei 254°, das der labilen bei 235°.

Mit gut gewaschenem Dimethylsulfat geschüttelt bilden sie die Methylester. Der Methylester der stabilen Säure stellt aus Alkohol umkristallisiert farblose, glänzende bei 69—70 ° schmelzende Kristalle dar, der der labilen Säure ist ölig und geht bei 17 mm Druck zwischen 180—202 ° als hellgelbes, dickflüssiges Öl über. Bei dem Ester dieser Methacrylsäure ist auffallend, dass die Schmelzpunkte der Äthylester höher liegen als die der Methylester, während doch sonst die Methylester die höherschmelzenden Ester sind. Einen analogen Fall habe ich in der Literatur nicht finden können.

Die Silbersalze der stabilen und labilen β-o-Anisyl-β-p-tolyl-α-Methacrylsäure bilden farblose, amorphe Pulver, die sich bei längerem Liegen im Licht braun färben. Das Silbersalz der hochschmelzenden Säure wird bei 124 ° unter Braunfärbung durchsichtig und schmilzt bei 163 °, das der labilen wird bei 127 ° durchsichtig und schmilzt bei 154 °. Auch hier ist wieder das Silbersalz der labilen Säure sehr leicht in Benzol löslich, während das der stabilen in diesem Lösungsmittel so gut wie unlöslich ist.

Mit Benzol angerieben resp. in Benzol gelöst bilden beide Silbersalze beim Schütteln mit Jodmethyl oder Jodäthyl die schon beschriebenen aus den Natriumsalzen mittelst Dimethylsulfat dargestellten Methylester resp. die durch Synthese dargestellten Äthylester.

Als ich auch hier durch Einwirkung von Jod auf das Silbersalz der hochschmelzenden Form das Monojodpropylen darzustellen versuchte, erhielt

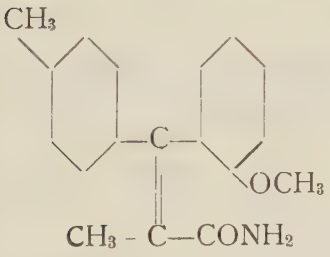
ich auffallender Weise nicht das gesuchte Jodpropylen, sondern die freie, hochschmelzende Säure.

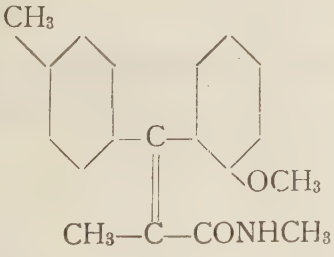
Methylaminsalze der Tolylanisylmethacrylsäuren.

Die Methylaminsalze beider Säuren bilden farblose wasserlösliche Körper, die beim Liegen an der Luft weniger leicht das Methylamin verlieren als die Salze der Acrylsäure. Nach 8 tägigem Liegen an der Luft löste sich das Salz fast vollständig in Wasser, nach 4 Wochen war nur noch freie Säure nachzuweisen. Der Schmelzpunkt des Methylaminsalzes der stabilen Säure liegt bei 193°, der der labilen bei 117°. Aus der wässerigen Lösung dieser Salze wird durch Kohlensäure ebenfalls die freie Säure ausgeschieden, nicht aber aus einer freies Methylamin enthaltenden Lösung.

Amide der Säuren.

Amid und Methylamid der stabilen β-o-Anisyl-β-p-tolyl-α-Methacrylsäure





wurden nach der für das Amid und Methylamid der homologen Acrylsäure angegebenen Vorschrift dargestellt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinter-

bleiben sie als farblose Kristallmassen, die, aus einer Mischung von Chloroform mit Ligroin umkristallisiert, farblose Kristallpulver bilden. Der Schmelzpunkt des Amides liegt bei 146 °, der des Methylamides bei 122 °.

Analyse des Amides.

Stickstoffbestimmung:

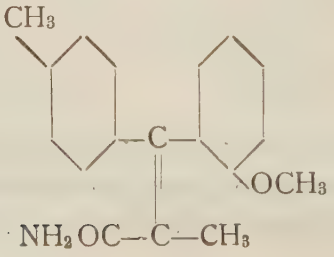
0,2266 g Substanz gab:

9,3 ccm feuchten Stickstoff bei 18 ° und 764 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18} H_{19} NO_2 = 281$	
N = 4,99 %	N = 4,84 %

Nach 200 stündiger Belichtungsdauer war der Schmelzpunkt des Amides um 17 °, der des Methylamides um 6 ° gesunken. Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol konnte ich 10 % niedrigschmelzendes und 70 % hochschmelzendes Amid, sowie 17 % niedrigschmelzendes und 62 % hochschmelzendes Methylamid isolieren.

Amid und Methylamid der labilen β-o-Anisyl β-p-Tolyl-α-Methylacrylsäure.



etc.

Das Amid der labilen Säure bildet ein farbloses bei 115—116° schmelzendes, das Methylamid ebenfalls ein farbloses bei 110—111° schmelzendes Kristallpulver.

Analyse des Amides:

0,1438 g Substanz gab 6,3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 763 mm Druck.

Berechnet für: $C_{18}H_{19}NO_2 = 281$ Gefunden:
N = 4,99 % N = 5,14 %

100 Stunden dem Lichte der Uviollampe ausgesetzt, schmolz das Amid bei 127°, das Methylamid bei 117°. Der Schmelzpunkt war also beim Amid um 12°, beim Methylamid um 6° gestiegen.

Die labilen Amide und Methylamide der Methacrylsäure lagern sich demnach durch Belichtung in die stabile, die stabilen Amide und Methylamide in labile Form um und zwar die substituierten leichter als die einfachen Amide.

Aus dem Verhalten gegen Acetylchlorid kann man auch hier die Configuration der beiden stereoisomeren Säuren feststellen. Die Configuration Carboxyl dem Anisyl benachbart muss wiederum schneller Cumarin bilden, als die entgegengesetzte Configuration, die erst zur Umlagerung eine gewisse Zeit benötigt.

Aus je 0,4 g der Säuren hatte sich durch Einwirkung von 5 g Acetylchlorid nach 15 Stunden gebildet:

a. aus der stabilen Säure:

0,3094 g Cumarin und 0,0216 g Säure.

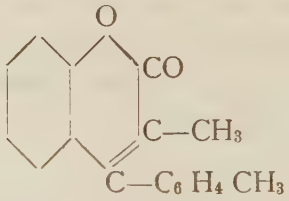
b. aus der labilen Säure:

0,1236 g Cumarin und 0,2136 g Säure.

Aus beiden Säuren bildet sich der Theorie nach 88,65 % Cumarin. Demnach hat die stabile Säure 87,30 % die labile 34,87 % Cumarin gebildet, d. h. die Configuration Carboxyl dem Anisyl benachbart liefert in derselben Zeit und unter denselben Bedingungen 52 % mehr Cumarin als ihr Isomeres.

Der Schmelzpunkt der zurückgewonnenen labilen Säure war um 9° gestiegen, während der Schmelzpunkt der stabilen Säure keine Veränderung zeigte. Hieraus geht hervor, dass die isomere Form, die am leichtesten Cumarin bildet, gegen Säure die stabilere Form ist.

Das hier gebildete Cumarin ist das α-Methyl-β-Tolylcumarin.



Es entsteht auch analog dem Tolylcumarin durch Einwirkung vom Phosphorpentachlorid auf nicht in Lösung befindliche Säure und bildet aus Alkohol umkristallisiert farblose, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 123°.

0,1462 g Substanz gab 0,4364 g CO_2, 0,0734 g H_2O.

Berechnet für: $C_{17} H_{14} O_2$ = 250	Gefunden:
C = 81,6 %	C = 81,4 %
H = 5,6 „	H = 5,58 „

Lässt man auf das Dinatriumcumarin, das durch Auflösen von α-Methyl-β-Tolylcumarin in Natriumäthylatlösung gewonnen wurde, Dimethylsulfat einwirken, so bildet sich der feste Methylester vom Schmelzpunkt 69° resp. die hochschmelzende Säure, wiederum ein Beweis, dass diese Säure die Configuration Carboxyl dem Anisyl benachbart zukommen muss.

---

o-Anisyl-p-Tolyl-Methylcarbinol.

$$CH_3 . C_6H_4 . \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) . C_6H_4 . OCH_3$$

Auf 0,65 Mg liess ich nach Grignard 3,6 (1/4 Mol. mehr) Jodmethyl gelöst in der doppelten Menge wasserfreien Äther portionsweise einwirken. Nachdem die Reaktion bei Zimmertemperatur aufgehört hatte, erwärmte ich noch ca. 1/4 Stunde auf dem Wasserbade und liess dann 4,5 g o-Anisyl-p-Tolylketon gelöst in 10 ccm Äther zufliessen. Die Reaktion verlief ziemlich schwach, so dass ich schnell zutropfen lassen konnte. Ich erwärmte nun noch 1/4 Stunde auf dem Wasserbade und zersetzte das Reaktionsprodukt vorsichtig zunächst mit Eisstücken und dann mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei geriet der Äther in stürmisches Sieden, weshalb ich dauernd mit Eiswasser kühlen musste. Nach beendigter Zersetzung trennte ich die ätherische Lösung im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit, wusch die ätherische

Lösung noch mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser, destillierte den Äther ab und nahm den gelblich gefärbten Rückstand mit heissem Alkohol auf. Aus der alkoholischen Lösung schied sich das Carbinol in farblosen Kristallen aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 85 ° blieb. Aus Ligroin kristallisiert es in farblosen, glänzenden Kristallen vom Schmelzpunkt 86—87 °. Ausbeute fast quantitativ.

0,2762 g Substanz gaben 0,8014 g CO_2, 0,1762 g H_2O.

Berechnet für: $C_{16}H_{18}O_2 = 242$	Gefunden:
C = 79,3 %	C = 79,1 %
H = 7,4 „	H = 7,1 „

o-Anisyl-p-Tolyläthylen.

$$CH_3 . C_6H_4 . C(=CH_2) . C_6H_4 . OCH_3$$

Das o-Anisyl-p-Tolyläthylen nach der von Altgelt[1] für sein p-Anisyl-p-Tolyläthylen angegebenen Vorschrift durch Einwirkung von Jodmagnesiummethyl in 2—3 fachem Überschuss auf o-Anisyl-p-Tolylketon darzustellen, erwiess sich als nicht vorteilhaft, da hier der Überschuss des Jod-Magnesium-Methyls nur teilweise wasserabspaltend wirkte und sich infolgedessen nur kleine Mengen des Athylens ge-

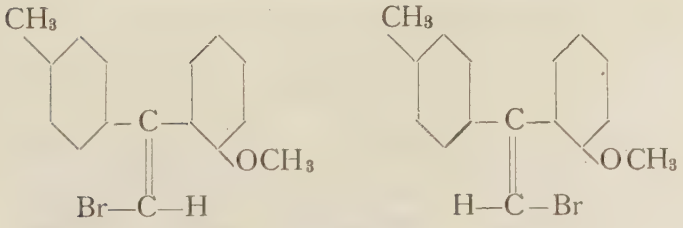
1) Altgelt, Inauguraldissertation, Rostock 1908.

bildet hatten; die vollständige Wasserabspaltung gelang erst durch einstündiges Kochen des Carbinols am Rückflusskühler mit 30 %iger Schwefelsäure. Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit verdünnte ich mit Wasser, stumpfte die Säure mit Na_2CO_3 ab und ätherte aus. Nach dem Verdunsten des Äthers löste ich den gelblich gefärbten Rückstand in heissem Alkohol, aus dem das Äthylen in farblosen, glänzenden Kristallen vom Schmelzpunkt 54° auskristallisierte.

0,1688 g Substanz gaben 0,531 g CO_2, 0,1026 g H_2O.

Berechnet für: $C_{16}H_{16}O$ = 224	Gefunden:
C = 85,7 %	C = 85,7 %
H = 7,1 „	H = 6,75 „

o-Anisyl-p-Tolyl-Monobromäthylene.



Zu 2,9 o-Anisyl-p-Tolyläthylen, gelöst in 10 ccm trocknen Schwefelkohlenstoff, liess ich bei Stubentemperatur allmählich 20,8 ccm 10 %ige Bromlösung (2 Atome) zutropfen, wobei jeder einfallende Tropfen sogleich verschluckt wurde. Nachdem ungefähr die Hälfte der 10 % igen Bromlösung hinzugeflossen war, trat Bromwasserstoffabspaltung ein, die sich bei

weiterer Bromzugabe verstärkte. Um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen und um die Bromwasserstoffabspaltung zu vollenden, evacuierte ich die auf dem Wasserbade angewärmte Lösung im Exsiccator, nahm das hinterbleibende noch stark dunkel gefärbte Öl mehrmals mit Alkohol und Äther auf und evacuierte wiederum im Exsiccator. Das jetzt zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Öl, löste ich in Alkohol und liess auf einer Eismischung kristallisieren. Nach einiger Zeit fielen Kristalle vom Schmelzpunkt 43° aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 47° schmolzen. Das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende gelb gefärbte Öl unterwarf ich der Destillation unter vermindertem Druck.

o-Anisyl-p-Tolyl-α-monobromäthylen

$$CH_3 . C_6H_4 - C(Br) = C(H) - C_6H_4 . OCH_3$$

enthielt ich aus Alkohol in glänzenden, schwach gelblich gefärbten Kristallen vom Schmelzpunkt 47°, deren Löslichkeit in 96%igen Alkohol 2,75% beträgt. Durch 100stündiges Belichten an der Uviollampe findet keine Umlagerung in die β-Verbindung statt.

Brombestimmung.

0,1452 g Substanz gab: 0,0908 g Ag Br.

Berechnet für: $C_{16}H_{15}OBr$ = 303 Gefunden:

Br = 26,4% Br = 26,61%.

o-Anisyl-p-Tolyl-β-monobromäthylen

$$CH_3 . C_6H_4 - C - C_6H_4 . OCH_3$$
$$\parallel$$
$$H-C-Br$$

blieb nach dem Auskristallisieren der α-Verbindung aus der alkoholischen Lösung als gelbgefärbtes Öl zurück, das, wie schon oben angegeben, der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wurde. Es destilliert bei 29 mm Druck zwischen 198—200° als gelbes Öl über, das auf keine Weise zum Erstarren zu bringen ist. Gegen Ende der Destillation tritt starke Zersetzung des Bromides ein. In 96 % Alkohol ist es zu 11,75 % löslich.

Brombestimmung.

0,2238 g Substanz gab 0,1386 g Ag Br.

Berechnet für: $C_{16}H_{15}OBr = 303$ Gefunden:

Br = 26,4 % Br = 26,34 %.

Durch 100stündiges Belichten an der Uviollampe findet Umlagerung in die α-Verbindung statt. Kristalle vom Schmelzpunkt 47° konnten jedoch nicht isoliert werden, wohl aber war die Löslichkeit in Alkohol auf 6,76 % gesunken. Als ich nach zirka 6 Monaten eine zurückgelegte, im Dunkeln aufbewahrte Probe dieses Körpers nochmals untersuchte, fand ich, dass das ölige Bromäthylen an den Wandungen des Gefässes Kristalle vom Schmelzpunkt 47° abgeschieden hatte und dass die Löslichkeit in Alkohol auf 5,45 % gesunken war. Es lagert sich demnach die ölige β-Verbindung nicht nur durch Licht, sondern selbst schon im Dunkeln in die feste,

stabile Verbindung um. Sie verhält sich damit analog dem von Altgelt beschriebenen p-Anisyl-p-Tolyl-β-Monobromäthylen.

o-Anisyl-p-Tolyl-Äthylcarbinol.

$$CH_3 . C_6 H_4 . \underset{\displaystyle C_2 H_5}{\underset{|}{C}} (OH) . C_6 H_4 O CH_3$$

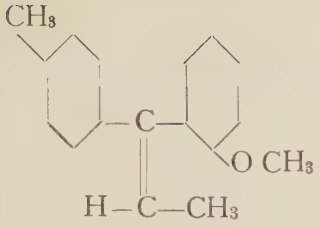
Analog dem Methylcarbinol stellte ich das Äthylcarbinol nach Grignard durch Kondensation von o-Anisyl-p-Tolylketon mit Magnesiumjodäthyl dar.

Zu 1,1 g Magnesium liess ich 6 g Jodäthyl gelöst in 25 ccm wasserfreien Äther tropfen, erwärmte nach Beendigung der Reaktion noch eine viertel Stunde auf dem Wasserbade, gab zu dieser Lösung tropfenweise 6,8 g o-Anisyl-p-Tolylketon gelöst in 25 ccm wasserfreien Äther und erwärmte wiederum eine viertel Stunde auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt zersetzte ich unter Kühlung in Eiswasser zunächst mit Eisstücken, dann mit verdünnter Schwefelsäure, trennte im Scheidetrichter die ätherische Lösung von der wässerigen und destillierte den Äther ab. Es hinterblieb eine schwach gelblich gefärbte kristalline Masse, die aus Alkohol umkristallisiert bei 90° schmelzende, glänzend weisse durchsichtige Prismen lieferte. Ausbeute fast quantitativ.

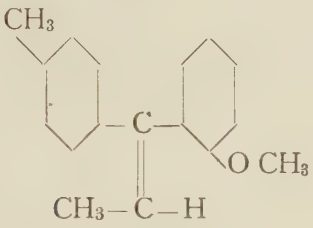
0,1577 g Substanz gaben 0,462 g CO_2, 0,1092 g H_2O.

Berechnet für: $C_{17} H_{20} O_2 = 256$	Gefunden:
C = 79,68 %	C = 79,9 %
H = 7,8 „	H = 7,7 „

o-Anisyl-p-Tolylpropylene.



α-Verb.



β-Verb.

Dem Äthylen analog stellte ich die Propylene durch einstündiges Kochen des Äthylkarbinols mit 30 %iger Schwefelsäure dar. — Auch hier hatte sich selbst bei der Einwirkung eines vierfachen Überschusses der Grignard'schen Lösung auf den tertiären Alkohol nur kleine Mengen Propylen gebildet. — Das hellgelb gefärbte, dickflüssige Öl schied nach einigen Tagen Kristalle ab, die aus Alkohol umkristallisiert bei 92° schmolzen. Aus dem hinterbleibenden hellgelben Öl konnten weder aus der alkoholischen Lösung, noch aus der in Ligroin durch Kristallisation auf einer Eis-Salzmischung keine weitere feste Teile abgeschieden werden. Zur vollständigen Reinigung wurde auch dieses Öl der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen.

o-Anisyl-p-Tolyl-α-Propylen

bildet glänzende, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 92° und ist zu 1,97 % in 96 %igem Alkohol löslich. In Alkohol gelöst und 4 Tage an der Uviollampe belichtet, lagert es sich nicht in die β-Verbindung um, auch nicht bei einer Belichtungsdauer von 14 Tagen.

0,2254 g Substanz gaben: 0,7074 g CO_2, 0,155 g H_2O.

Berechnet für: $C_{17}H_{18}O$ = 238	Gefunden:
C = 85,71 %	C = 85,59 %
H = 7,56 „	H = 7,6 „

o-Anisyl-p-Tolyl-β-Propylen.

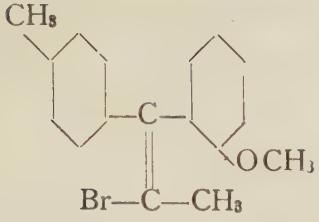
Das nach dem Auskristallisieren der α-Verbindung zurückbleibende, hellgefärbte Öl wurde der Destillation im Vacuum unterworfen. Es geht ohne Zersetzung bei 14 mm Druck zwischen 160—181° als hellgelbes, dünnflüssiges Öl über. Es siedet bei 29 mm Druck zwischen 196—198°. Die Löslichkeit in 96%igem Alkohol beträgt 33,8 %. β-Propylen in Alkohol gelöst und 15 Tage an der Uviollampe belichtet, gab nach dem Verdunsten des Alkohols Kristalle, die bei 91—92° schmolzen, neben Öl in gleicher Menge. 50 % des β-Propylens hatten sich in α-Propylen umgelagert.

Aber nicht nur die Strahlen der Uviollampe wirken hier umlagernd, sondern eine allmähliche Umlagerung der β-Verbindung in die α- findet schon durch blosses Lagern im Dunkeln statt. Eine zurückgelegte Probe hatte nach 6 Monaten Kristalle abgeschieden, die nach dem Waschen mit Alkohol den Schmelzpunkt 92° zeigten.

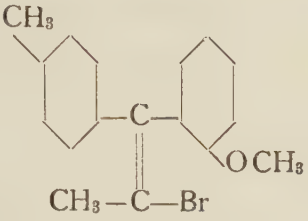
0,2248 g Substanz gaben 0,707 g CO_2, 0,1496 g H_2O.

Berechnet für: $C_{17}H_{18}O$ = 238	Gefunden:
C = 85,71 %	C = 85,77 %
H = 7,56 „	H = 7,39 „

o-Anisyl-p-Tolyl-monobrompropylene.



α-Verb.



β-Verb.

Zu 1,8 g o-Anisyl-p-Tolyl-α-Propylen gelöst in trocknen Schwefelkohlenstoff setzte ich tropfenweise unter ständigem Bewegen und unter Kühlung durch Eis-Salzmischung 12 ccm 10 %iger Bromlösung hinzu. Nachdem die Hälfte der Bromlösung zugeflossen war, trat auch hier Bromwasserstoffabspaltung ein, die nach weiterem Bromzusatz sich ständig vermehrte. Nach dem Absaugen des Schwefelkohlenstoffs im Vacuumexsiccator nahm ich den gelblich gefärbten, festen Rückstand mit Alkohol und wenig Äther mehrmals auf und verdunstete das Lösungsmittel durch Anwärmen auf dem Wasserbade und darauffolgendem Absaugen im Vacuum. Es hinterblieb jetzt ein nur noch schwach gelbgefärbter, kristalliner Rückstand, der aus Alkohol umkristallisiert bei 93—94° schmolz.

o-Anisyl-p-Tolyl-β-Propylen unter denselben Bedingungen bromiert gab ebenfalls nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 93—94° schmelzende Kristalle. Es hatte sich demnach aus jedem der beiden Propylene dieselbe Menge α-monobrompropylen und β-monobrompropylen gebildet. Das bei 93—94° schmelzende Gemisch der beiden stereoisomeren

Bromide unterwarf ich der fraktionierten Kristallisation aus Alkohol. Hierbei erhielt ich drei Fraktionen.

1. Schmelzpunkt 99—101°
2. „ 90—93°
3. „ 83—85°

Die 1. Fraktion, noch mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, schmolz schliesslich konstant bei 101—102°. Die 2. Fraktion liess sich nicht weiter trennen, während die dritte Kristalle vom Schmelzpunkt 86° gab.

o-Anisyl-p-Tolyl-α-Monobrompropylen

bildet farblose, glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 101—102°, die sich zu 0,73 % in 96 %igem Alkohol lösen. In Alkohol gelöst und 7 Tage an der Uviollampe belichtet lagert es sich nicht in die β-Verbindung um, sondern gibt reine α-Verbindung zurück.

Brombestimmung.

0,1588 g Substanz gab 0,0954 AgBr.

Berechnet für: $C_{17}H_{17}OBr = 317$ Gefunden:

25,24 % 25,56 % Br.

o-Anisyl-p-Tolyl-β-monobrompropylen kristallisiert aus Alkohol ebenfalls in farblosen, glänzenden Kristallen, die bei 86° schmelzen, und sich zu 5,37 % in 96%igem Alkohol lösen. Durch 7tägiges Belichten an der Uviollampe geht die β-Verbindung fast quantitativ in die α-Verbindung über.

Brombestimmung.

0,114 g Substanz gab 0,068 g AgBr.

Berechnet für: $C_{17} H_{17} OBr = 317$ Gefunden:

Br = 25,24 % Br = 25,38 %

Zum Beweise, dass den eben beschriebenen Äthylen- und Propylenbromiden die angegebene Configuration zukommt, stellte ich die analogen Bromiden mit den im praktischen Teil dieser Arbeit schon öfters erwähnten o Oxyphenyl-pTolylketon, das ich auf bequeme Weise durch Entalkylierung des o-Anisyl-p-Tolylketons mittelst 48 % Bromwasserstoffsäure gewann, dar. Dasjenige Äthylen- bezw. Propylenbromid, das die Configuration Brom dem Oxyphenylbenachbart hat, muss beim Kochen mit Natronlauge unter Bromwasserstoffabspaltung Cumaron bilden, während die entgegengesetzte Configuration unter denselben Bedingungen keine Veränderung erleidet.

o-Oxyphenyl-p-Tolylketon.

$CH_3 . C_6 H_4 . CO . C_6 H_4 OH$

5 g o-Anisyl-p-Tolylketon wurden am Rückflusskühler mit 20 g Eisessig und 30 g 48 %iger Bromwasserstoffsäure ca. 3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Sodalösung gegossen und das sich fest abscheidende Keton von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Das stark dunkel gefärbte Keton wurde nun in Kalilauge gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach einiger Zeit scheidet

sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit das Keton als fester Kristallkuchen ab. Es wurde wiederum durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, auf Tontellern getrocknet und dann im luftverdünnten Raum destilliert. Es geht bei 12 mm Druck zwischen 165—184° als gelb gefärbtes Öl über, das bald erstarrt und rein bei 182° siedet. Aus Alkohol kristallisiert es in gelben, glänzenden Kristallen, die bei 61° schmelzen.

0,3193 g Substanz gaben 0,9238 g CO_2, 0,1624 g H_2O.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}O_2 = 212$	Gefunden:
C = 79,24 %	C = 78,9 %
H = 5,66 „	H = 5,65 „

Weiter charakterisiert wurde das Keton noch durch die Darstellung seines Oxims, das, da das Keton ein unsymmetrisches ist, der Theorie nach, ja in 2 stereoisomeren Formen vorkommt.

$$CH_3 . C_6H_4 . C(=N . OH) . C_6H_4OH$$

und

$$CH_3 . C_6H_4 . C(=N . OH) . C_6H_4OH$$

Zu diesem Zwecke wurden:

5 g o-Oxyphenyl-p-Tolylketon gelöst in 35 ccm Alkohol mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in 6 ccm Wasser und 5 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 5 ccm Wasser zusammengebracht und 48 Stunden unter häufigem Umschütteln beiseite gestellt. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert.

Der sich reichlich abscheidende Niederschlag wurde durch Absaugen auf der Nutsche von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser mehrmals nachgewaschen und dann der fraktionierten Kristallisation aus Alkohol unterworfen. Ich konnte schliesslich schwach gelb gefärbte, durchsichtige, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 174° und gelblich gefärbte Kristallmassen vom Schmelzpunkt 127° isolieren. Die Stickstoffbestimmung beider lieferte auf $C_{14}H_{13}NO_2$ gut stimmende Zahlen.

Stickstoffbestimmung der bei 174° schmelzenden Form:

0,1024 g Substanz gab 5,3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 764 mm Druck.

Berechnet für: $C_{14}H_{13}NO_2 = 227$ Gefunden:

$N = 6{,}18\,\%$ $N = 6{,}04\,\%$ O.

Stickstoffbestimmung der bei 127° schmelzenden Form:

0,1136 g Substanz gab 5,9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 765 mm Druck.

Berechnet: Gefunden:

$N = 6{,}18\,\%$ $6{,}13\,\%$

In der schon früher beschriebenen Weise liess ich nach Grignard auf 1 Mol. o-Oxyphenyl-p-Tolylketon (21 g) etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl (32 g) und 5,5 g Magnesium einwirken und gelangten so zu dem

o-Oxyphenyl-p-Tolyl-Methylcarbinol.

$$CH_3 . C_6H_4 . \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH) . C_6H_4 . OH$$

Es hinterbleibt nach dem Zersetzen des Einwirkungsproduktes mit Eis und verdünnter Schwefelsäure und Abdestillieren des Äthers als gelblich gefärbte, kristalline Masse, die aus Alkohol umkristallisiert farblose, bei 112° schmelzende Kristalle liefert.

0,4367 g Substanz gab 1,2678 g CO_2, 0,2684 g H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{16}O_2 = 228$	Gefunden:
C = 78,94 %	C = 79,18 %
H = 7 „	H = 6,83 „

o-Acetoxyphenyl-p-Tolyläthylen.

$$CH_3 . C_6H_4 . C(=CH_2) . C_6H_4O . CO . CH_3$$

Zur Wasserabspaltung und gleichzeitigen Acetelierung der Phenolgruppe kochte ich 14 g o-Oxyphenyl-p-Tolyl-Methylcarbinol mit 13 g Acetylchlorid und 20 g Essigsäureanhydrid über freier Flamme 1½ Stunden am Rückflusskühler, wobei sich die anfangs gelbliche Flüssigkeit nach einiger Zeit intensiv grün färbte. Nach dem Abkühlen goss ich die grün gefärbte Flüssigkeit in Sodalösung, ätherte aus, wusch die ätherische Lösung noch mehrmals mit Sodalösung, wobei die grüne Farbe wieder in gelb umschlug, und trocknete sie über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelb gefärbtes Öl, das, im Vacuum destilliert, bei 17 mm Druck bei

195—197° siedete und zwischen 180—202° als hellgelbes, dünnflüssiges Öl überging. Ausbeute betrug 90 % des angewandten Carbinols.

0,27 g Substanz gab 0,802 g CO_2, 0,1566 g H_2O.

Berechnet für: $C_{17}H_{16}O_2 = 252$	Gefunden:
C = 80,95 %	C = 81,01 %
H = 6,34 „	H = 6,44 „

o-Oxyphenyl-p-tolyläthylen und dessen Bromierung.

3 g des so erhaltenen o-Acetyloxyphenyl-p-Tolyläthylen schüttelte ich zur Darstellung des freien Phenoläthylens mit 5 % wässeriger Kalilauge, in der sich dasselbe nach kurzer Zeit unter Verseifung der Acetylgruppe mit gelber Farbe löste. Aus der alkalischen Lösung schied ich durch Einleiten von Kohlensäure das freie Phenoläthylen ab, nahm es mit Äther auf und destillierte es nach dem Trocknen des Äthers über Natriumsulfat im Vacuum. Es geht bei 15 mm Druck zwischen 160—184° als hellgelbes, dünnflüssiges Öl über, das rein bei 179—180° bei diesem Druck siedet.

0,1822 g Substanz gaben 0,5706 g CO_2, 0,1084 g H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{14}O = 210$	Gefunden:
C = 85,7 %	C = 85,4 %
H = 6,67 „	H = 6,6 „

Beim Kochen des o-Oxyphenyl-p-Tolyl-Methylcarbinols mit 30 %iger Schwefelsäure erhielt ich ebenfalls das Äthylen als Öl.

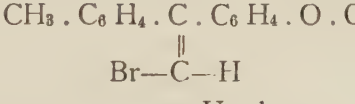
10 g des o-Acetyloxyphenyl-p-Tolylätylens löste ich in 20 ccm trocknem Schwefelkohlenstoff und

liess zu der mit Eis-Salzmischung gekühlten Lösung unter ständigem Bewegen 63,5 ccm 10%iger Bromlösung zufliessen. Nachdem die Hälfte der 10%igen Bromlösung zugeflossen war, trat Bromwasserstoffabspaltung ein, die sich auf weiteren Zusatz von Brom ständig vermehrte. Durch öfteres Anwärmen und Absaugen im Vakuumexsikkator entfernte ich einerseits den Schwefelkohlenstoff, andererseits förderte ich die Bromwasserstoffabspaltung. Das zurückbleibende, schmierige Öl nahm ich zur vollständigen Bromwasserstoffabspaltung noch mehrmals mit Äther und absolutem Alkohol auf und entfernte dann dieses Lösungsmittel ebenfalls durch Absaugen im Exsikkator. Stets hinterblieb das Bromid als stark dunkelgefärbtes Öl, das selbst nach längerem Stehen in einer Salz-Eismischung nicht fest zu erhalten war.

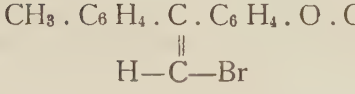
Zur Gewinnung der o-Oxyphenyl-p-Tolylmonobromäthylene verseifte ich das erhaltene dunkelgefärbte, dickflüssige Öl, das ich, um es flüssiger zu machen, in wenig Alkohol gelöst hatte, durch Schütteln mit 5%iger wässeriger Kalilauge. Das sich mit gelber Farbe lösende Bromid filtrierte ich durch ein genässtes Filter und schüttelte nun Filter mit Rückstand nochmals mit 5%iger Kalilauge. In die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten leitete ich zur Fällung der freien Phenoläthylenbromide Kohlensäure bis zur Sättigung ein, den auf dem Filter befindlichen, schmierigen Rückstand aber unterwarf ich zur Gewinnung etwa gebildeten Cumarons der Wasserdampfdestillation.

Das durch die Kohlensäure abgeschiedene Phenol-Bromäthylen schüttelte ich mit Äther aus und verdunstete den Äther nach dem Trocknen über Natriumsulfat. Auch hier hinterblieb ein dunkelgefärbtes, schmieriges Öl, aus dem auf keine Weise feste Bestandteile zu isolieren waren. Ich versuchte nun durch Darstellung der Urethane die beiden stereoisomeren o-Oxyphenyl-p-Tolylmonobromäthylene näher zu charakterisieren.

Urethane der o-Oxyphenyl-p-Tolylmonobromäthylene.



α-Urethan.



β-Urethan.

Zur Darstellung kochte ich 2,9 g des öligen unreinen o-Oxyphenyl-p-Tolylmonobromäthylens mit 1,2 g Phenylisocyanat im zugeschmolzenen Rohre vier Stunden im Wasserbade. Das gebildete, stark dunkelgefärbte feste Produkt löste ich in Alkohol, kochte die alkoholische Lösung längere Zeit mit Tierkohle und filtrierte sie. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine schwach gelblich gefärbte, kristalline Masse, die ich, aus Alkohol fraktioniert, kristallisierte. Schneller gelingt die Trennung der beiden isomeren Urethane durch Kristallisation

aus Benzol in einer geräumigen, runden Kristallisationsschale. Beim freiwilligen Verdunsten des Benzols scheiden sich zunächst die Verunreinigungen als gelber Rand ab, dann setzte sich als direkter kompakter Rand das hochschmelzende und zuletzt fein kristillinisch das niedrigschmelzende Urethan scharf ab. Durch mehrmalige Kristallisation der getrennten Fraktionen erhält man schliesslich farblose, bei 144° schmelzende, glänzende Nädelchen, und ein farbloses bei 132° schmelzendes Kristallpulver.

Das α-Urethan (Formel s. o.) bildet aus Alkohol umkristallisiert farblose, glänzende, Nädelchen vom Schmelzpunkt 144°.

Brombestimmung.

0,0844 g Substanz gaben 0,0394 g Ag Br.

Berechnet für: $C_{22} H_{18} O_2 NBr = 408$ Gefunden:

Br = 19,6 % Br = 19,83 %

Dieses Urethan liefert beim Kochen mit Natronlauge von bestimmter Konzentration eine klare Lösung, aus der konzentrierte Natronlauge, was auch Simon bei seinem o-Oxydiphenylmonobromäthylen beobachtet hat, das Natriumsalz des Oxyphenyl-Tolylmonobromäthylens in Form feiner Öltröpfchen abscheidet. Dieses Natriumsalz ist in Äther und Benzol mit gelber Farbe löslich, unlöslich dagegen in Ligroin und Petroläther, und kann durch erstere Lösungsmittel der alkalischen Flüssigkeit entzogen werden.

Beim Verdünnen der klaren Lösung des Natriumsalzes mit viel Wasser tritt infolge hydrolytischer

Spaltung die ebenfalls schon von Simon beobachtete Trübung ein.

Das freie α-o-Oxyphenyl-p-tolylmonobromäthylen fällt beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung seines Natriumsalzes als hellgelbes Öl aus, das, selbst in Kältemischung gebracht, nicht erstarrt.

0,2016 g Substanz gab 0,1224 g Ag Br.

Berechnet für: $C_{15} H_{13} OBr = 289$ Gefunden:
Br = 27,67 % Br = 25,8 %

Der gefundene niedrige Bromgehalt erklärt sich daraus, dass das zur Verseifung verwendete hochschmelzende noch eine geringe Menge niedrigschmelzendes Urethan enthielt, so dass dem entstandenen Oxyphenyl-Tolylmonobromäthylen eine Spur Tolylcumaron beigemengt war. Das Phenol kann man vom Tolylcumaron befreien, indem man es mit starker Natronlauge anrührt und das entstandene Natriumsalz mehrmals mit Ligroin und Petroläther auszieht und dann das freie Phenol durch Einleiten von Kohlensäure ausfällt.

α-o-Oxyphenyl-p-Tolylmonobromäthylen in Natronlauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt scheidet nach kurzer Zeit ein Öl ab, das beim langsamen Kristallisieren auf Eis fest wird. Es war identisch mit dem schon früher beschriebenen bei 47° schmelzenden o-Anisyl-p-Tolyl-α-monobromäthylen, wie eine Mischprobe der beiden Substanzen ergab.

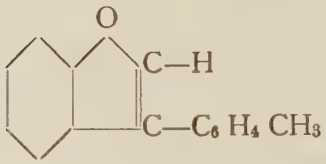
Das Urethan des o-Oxyphenyl-p-tolyl-β-Monobromäthylens (Formel s. o.) schmilzt, wie oben erwähnt, bei 132°.

0,1536 g Substanz gab 0,0695 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 19,6%	Br = 19,26%

Es bildet beim Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von KBr, K_2CO_3 und $C_6H_5NH_2$ das

2-p-Tolylcumaron



das aus der alkalischen Flüssigkeit als Öl ausfällt. Aus Alkohol in einer Kältemischung umkristallisiert bildet es farblose, glänzende Blättchen, die bei 31° schmelzen.

0,1738 g Substanz gab 0,551 g CO_2, 0,0908 g H_2O.

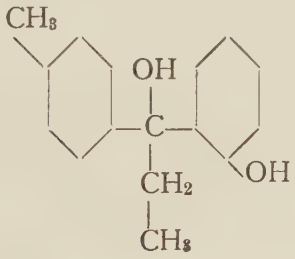
Berechnet für: $C_{15}H_{12}O$ = 208	Gefunden:
C = 86,53%	C = 86,46%
H = 5,77 „	H = 5,8 „

Das 2-p-Tolylcumaron zeigt ebenfalls die von Kippe[1] am 2-Phenylcumaron beobachtete Reaktion. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich nämlich mit orangeroter, grünfluoreszierender Farbe, die beim

1) Kippe, Inauguraldissertation, Rostock 1908.

Erwärmen verschwindet; die fast farblose Lösung fluoresziert sodann blau. Nach der Cumaronbildung zu schliessen, kommt dem bei 132° schmelzenden Urethane die Configuration: Brom dem Oxyphenylrest benachbart zu.

o-Oxyphenyl-p-Tolyl-Äthylcarbinol



dargestellt nach Grignard durch Einwirkung von 35 g Jodäthyl (2 Mol.), und 5,5 g Magnesium auf 21 g o-Oxyphenyl-p-Tolylketon (1 Mol.), bleibt nach dem Zersetzen des Einwirkungsproduktes mittels Eis und verdünnter Schwefelsäure und Abdestillieren des Äthers als hellgelbes Öl zurück, das nach einigen Tagen erstarrt und aus Ligroin umkristallisiert werden kann. Es bildet dann weisse, glänzende, bei 93° schmelzende Kristalle.

0,1527 g Substanz gab 0,445 g CO_2, 0,1056 g H_2O.

Berechnet für: $C_{16}H_{18}O_2 = 242$	Gefunden:
C = 79,33%	C = 79,35%
H = 7,44 „	H = 7,69 „

Durch 1½ stündiges Kochen mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, wodurch sich die anfangs

gelbliche Flüssigkeit wiederum intensiv grün färbte, wurde aus dem Carbinol Wasser abgespalten und gleichzeitig die Phenolgruppe acetyliert.

o-Acetoxyphenyl-p-tolylpropylen

$$CH_3 . C_6H_4 . C(=CH . CH_3) . C_6H_4 . O . CO\,CH_3$$

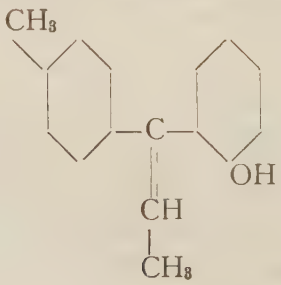
hinterbleibt nach dem Übersättigen mit Natriumkarbonat, wobei die grüne Farbe der essigsäurehaltigen Flüssigkeit wieder in gelb umschlägt, als ein gelbes Öl, das unter vermindertem Druck destilliert, bei 16 mm Druck bei 192—193° siedet und zwischen 160—195° als hellgelbes, dünnflüssiges Öl übergeht.

0,2645 g Substanz gab 0,7874 g CO_2, 0,155 g H_2O.

Berechnet für: $C_{18}H_{18}O_2 = 266$	Gefunden:
C = 81,2 %	C = 81,19 %
H = 6,76 „	H = 6,51 „

Durch Schütteln einer kleinen Menge Acetoxyphenyl-Tolylpropylen mit 5 %iger wässeriger Kalilauge verseifte ich die Acetylgruppe und gelangte so zu dem

o-Oxyphenyl-p-Tolylpropylen



das wie das acetylierte Propylen nur in öliger Form zu erhalten war. Es geht bei 27 mm Druck zwischen 175—205° als gelbes Öl über, das, in Kältemischung gebracht, keine festen Bestandteile abschied.

0,1112 g Substanz gab 0,3488 g CO_2, 0,0716 g H_2O

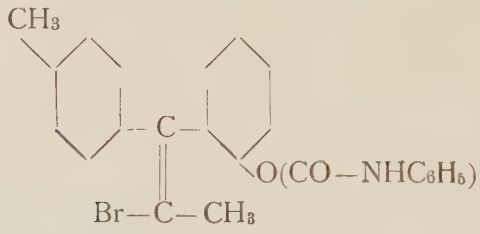
Berechnet für: $C_{16}H_{16}O = 224$	Gefunden:
C = 85,71 %	C = 85,55 %
H = 7,14 „	H = 7,15 „

Zur Darstellung der Brompropylene liess ich auf 13 g o-Acetoxyphenyl-p-Tolylpropylen gelöst in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung mit Kältemischung 80 ccm 10 %ige Bromlösung einwirken. Nachdem ich in der schon früher beschriebenen Weise durch öfteres Absaugen im Vacuumexsiccator den abgespaltenen Bromwasserstoff und gleichzeitig das Lösungsmittel entfernt hatte, hinterblieb ebenfalls ein dunkelgefärbtes, zähflüssiges Öl, aus dem keine festen Bestandteile abzuscheiden waren.

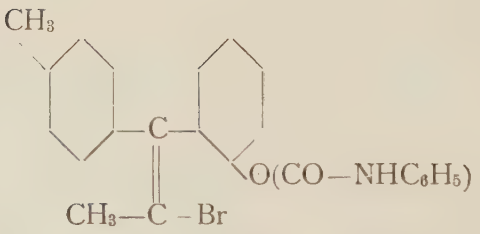
Zur Verseifung der Acetylgruppe löste ich das dickflüssige Öl zunächst in dem gleichen Volumen Alkohol und schüttelte dann diese Lösung längere Zeit mit ca. 200 ccm 5 %iger wässeriger Kalilauge. Nach dem Filtrieren durch ein angenässtes Filter und nochmaligem Schütteln des Filterrückstandes mit 5 %iger wässeriger Kalilauge und Vereinigen der beiden alkalischen Flüssigkeiten erhielt ich eine gelbe, klare Lösung, aus der sich beim Übersättigen mit Kohlensäure die freien Phenol-Monobrompropylene in Form eines gelb gefärbten, dicken Öles abschieden.

Da sich beim Verseifen stets kleine Mengen des Cumarons bilden, so unterwarf ich Filter nebst Rückstand zur Gewinnung des mit Wasserdämpfen flüchtigen Cumarons der Wasserdampfdestillation. Die durch Kohlensäure abgeschiedenen Phenolmonobrompropylene blieben ebenfalls ölig, wurden daher durch die Darstellung ihrer Urethane näher charakterisiert.

Urethane der o-Oxyphenyl-p-Tolylmonobrompropylene.



α-Urethan.



β-Urethan.

3 g des öligen, stark dunkel gefärbten o-Oxyphenyl-p-Tolylmonobrompropylens kochte ich mit 1,2 g Phenylisocyanat im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden im Wasserbade. Das feste, stark dunkel gefärbte Einwirkungsprodukt löste ich in Alkohol, kochte die

alkoholische Lösung längere Zeit mit Tierkohle und filtrierte sie. Durch fraktionierte Kristallisation erhielt ich schliesslich ein farbloses, bei 158 ° schmelzendes, und ein farbloses bei 145 ° schmelzendes Kristallpulver.

Das α-Urethan

schmilzt bei 158 ° und gibt beim Kochen mit Natronlauge eine klare Lösung, aus der wieder durch konzentrierte Natronlauge das Natriumsalz des Phenols in Form feiner Öltröpfchen ausgeschieden wird.

0,1472 g Substanz gab 0,0662 g Ag Br.

Berechnet für: $C_{23} H_{20} O_2 NBr = 422$ Gefunden:
Br = 18,95 % Br = 19,14 %

Das β-Urethan

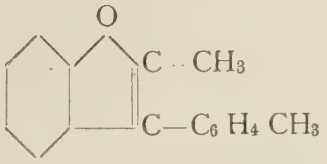
bildet ein farbloses bei 145 ° schmelzendes Kristallpulver.

0,1358 g Substanz gab 0,0608 g AgBr.

Berechnet für: $C_{23} H_{20} O_2 NBr = 422$ Gefunden:
Br = 18,95 % Br = 19,05 %

Beim Kochen mit Natronlauge bildet sich unter Abspaltung von KBr, $K_2 CO_3$ und $NH_2 C_6 H_5$ das

1-Methyl-2-p-Tolylcumaron



Dies ist mit Wasserdämpfen flüchtig und bildet, aus einer Mischung von Alkohol und Äther umkristallisiert farblose, glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 61°. In konz. Schwefelsäure löst es sich ebenfalls mit der für die Phenylcumarone charakteristischen orangeroten Farbe.

0,1356 g Substanz gab 0,4296 g CO_2, 0,0782 g H_2O.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}O = 222$	Gefunden:
C = 86,48 %	C = 86,4 %
H = 6,3 „	H = 6,4 „

Dem niedrigschmelzenden Urethan kommt wieder die Configuration Brom dem Phenolrest benachbart zu.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Stoermer, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für das jederzeit bewiesene Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 3. Februar 1881 wurde ich als Sohn des Lehrers Otto Finger zu Neudamm i. d. Neumark geboren und erhielt meine Schulbildung auf dem Gymnasium zu Cüstrin, das ich Michaelis 1898 mit dem Zeugnis für Unter-Prima verliess. Nach dreijähriger Tätigkeit als Eleve in der Apotheke zu Ludwigsruh N/M., legte ich im Jahre 1902 in Frankfurt a. O. die Gehilfenprüfung ab und konditionierte dann bis Michaelis 1904. Darauf begann ich meine pharmazeutischen und anschliessend daran meine nahrungsmittelchemischen Studien in Braunschweig. Dort erhielt ich am 5. Dezember 1906 die Approbation als Apotheker und am 7. Mai 1909 die Approbation als Nahrungsmittelchemiker. Anfang November 1907 siedelte ich nach Rostock über, um zu promovieren. Herr Professor Dr. Stoermer stellte mir das Thema zu vorliegender Arbeit, auf Grund deren ich am 3. Februar 1910 nach bestandenem Examen rigorosum zum Doktor promoviert wurde.